

---

# **Kinetische Modellierung der Hydroformylierung von 1-Buten an rhodiumbasierten SILP-Katalysatoren**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

## **Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Simon Kokolakis**

aus Athen, Griechenland

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
Tag der Einreichung:	6. November 2017
Tag der mündlichen Prüfung:	18. Dezember 2017

Darmstadt 2018

D17

---

---

Referenzen zu diesem Dokument:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-72635

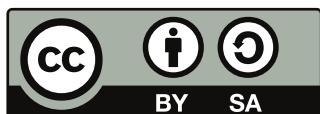
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/7263/>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Attribution – ShareAlike 4.0 International (CC BY-SA 4.0)

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

---

---

# Widmung

*für Nicolas*

---





---

# Danksagung

mein herzlicher Dank gilt all jenen, die mir während der Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter sowie während der Anfertigung dieser Dissertation durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zur Seite standen und hierdurch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus für die interessante Thematik der Doktorarbeit, seine Unterstützung und die fachlichen Diskussionen während der gesamten Zeit,

Herrn Dipl.-Ing. Martin Lucas für seine Unterstützung bei der Behandlung der auftauchenden theoretischen und praktischen Fragestellungen,

Herrn Prof. Dr. Peter Wasserscheid und seinen Mitarbeitern Herrn Dr. Simon Walter, Dr. Marco Haumann, Dr. Rene Wölfel und Dr. Andreas Schönweiz sowie den Projektpartnern der Evonik Industries AG Herrn Prof. Dr. Robert Franke, Frau Dr. Hanna Hahn, Herrn Dr. Michael Holthoff und Frau Dr. Katrin Dyballa für den wissenschaftlichen Austausch im HY-SILP Projekt,

dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Förderung der in dieser Promotion durchgeführten Arbeiten,

Frau Ulrike Kunz für ihre überaus kompetente und hilfreiche Zusammenarbeit bei diversen elektronenmikroskopischen Analysen,

stellvertretend für die mechanischen und elektrischen Werkstätten des Fachbereiches, Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Ühlken, Herrn Frank Gotzmann und Herrn Harald Jung für die hervorragende Unterstützung im technischen Bereich,

Herrn Dominik Tenzer für seine Beiträge während seiner Masterarbeit,

Herrn Dr. Marcus Ott für die präparative Hilfestellung und die lebhaften Diskussionen,

allen Mitgliedern des AK Claus für die hilfreichen Diskussionen und die ausgesprochen angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre,

all meinen Freunden

sowie meiner gesamten Familie, allen voran Nina für ihre Geduld und Unterstützung, die mir diese Dissertation erst ermöglichte.

---



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Wissenschaft und Technik</b>	<b>15</b>
2.1	Hydroformylierung / Oxosynthese . . . . .	15
2.1.1	Historische Entwicklung . . . . .	16
2.1.2	Mechanismus . . . . .	20
2.1.3	Neuartige Liganden in der Hydroformylierung . . . . .	23
2.1.4	Industrielle Verfahrenskonzepte . . . . .	29
2.2	Ionische Flüssigkeiten . . . . .	34
2.2.1	Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten . . . . .	34
2.2.2	Anwendungen in der Katalyse . . . . .	35
2.3	Immobilisierung homogener Katalysatorkomplexe . . . . .	37
2.3.1	Mehrphasenkonzepte in der Katalyse . . . . .	37
2.3.2	Synergismen aus Homogen- und Heterogenkatalyse . . . . .	38
2.3.3	Klassische Heterogenisierungskonzepte . . . . .	40
2.4	<i>SILP</i> -Katalysatoren . . . . .	43
2.4.1	Aufbau und Zusammensetzung . . . . .	43
2.4.2	Filmbildung und Stofftransport . . . . .	44
2.4.3	Historische Entwicklung und Anwendungen . . . . .	44
2.4.4	Anwendung in der Gasphasenhydroformylierung . . . . .	46
2.5	Kinetik der Hydroformylierung . . . . .	48
2.5.1	Formalkinetische Ansätze . . . . .	48
2.5.2	Empirische und mechanistische Modelle . . . . .	50
2.5.3	Kinetik im untersuchten System . . . . .	59
2.6	Methoden zur Untersuchung der Kinetik . . . . .	61
2.6.1	BERTY-Reaktor . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Motivation und Aufgabenstellung</b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>65</b>
4.1	Präparation und Synthese . . . . .	65
4.1.1	Kalzinierung des Trägermaterials . . . . .	65
4.1.2	Trägern von Ionischer Flüssigkeit . . . . .	67
4.1.3	Synthese der <i>SILP</i> -Katalysatoren . . . . .	67
4.2	Versuchsanlage zur Durchführung von Hydroformylierungsexperimenten . . . . .	69
4.2.1	Aufbau und Fließbild . . . . .	69

4.2.2	BERTY-Reaktor . . . . .	71
4.2.3	Permanent- und Flüssiggasdosierung . . . . .	72
4.2.4	Verdampfer . . . . .	73
4.2.5	Druckregelung der Versuchsanlage . . . . .	75
4.2.6	Vorbehandlung der Katalysatoren . . . . .	75
4.2.7	Durchführung eines Experimentes . . . . .	75
4.3	Analytik . . . . .	78
4.3.1	Stickstoffphysisorption . . . . .	78
4.3.2	Infrarotspektroskopie . . . . .	78
4.3.3	Elektronenmikroskopische Methoden . . . . .	79
4.3.4	Elementaranalysen . . . . .	79
4.3.5	Temperaturprogrammierte Reduktion . . . . .	79
4.3.6	Gaschromatographie . . . . .	80
4.4	Verweilzeituntersuchungen . . . . .	82
4.4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	82
4.4.2	Ermittlung der Verweilzeitverteilung . . . . .	83
4.5	Auswertung der Messdaten . . . . .	84
4.5.1	Entfaltung der C <sub>4</sub> -Signale . . . . .	84
4.5.2	Bestimmung kinetischer Größen . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>95</b>
5.1	Träger- und Katalysatoreigenschaften . . . . .	95
5.1.1	Textureigenschaften des unbeladenen Trägermaterials . . . . .	95
5.1.2	Spezifische Oberfläche und Porosität geträgerter IL-Systeme . . . . .	96
5.1.3	Füllgrad und Schichtdicke . . . . .	97
5.1.4	Acidität des Trägers . . . . .	98
5.1.5	Elektronenmikroskopische Aufnahmen . . . . .	100
5.1.6	Reduktionsverhalten des <i>SILP</i> -Katalysators . . . . .	104
5.2	Charakterisierung des BERTY-Reaktors . . . . .	105
5.2.1	Verweilzeitverhalten . . . . .	105
5.2.2	Konzentrationsgradienten . . . . .	107
5.2.3	Temperaturgradienten . . . . .	108
5.3	Dynamisches Verhalten des <i>SILP</i> -Systems . . . . .	109
5.3.1	Anfahrverhalten des <i>SILP</i> -Katalysators . . . . .	109
5.3.2	Auswirkung von Störungen während des Anfahrvorganges . . . . .	112
5.3.3	Wechsel von Reaktionsbedingungen . . . . .	113
5.3.4	Desaktivierung des Katalysators . . . . .	114
5.4	Validierung des kinetischen Regimes . . . . .	116
5.4.1	Kriterien zur Abschätzung des differenziellen Regimes . . . . .	116
5.4.2	Einfluss der Verweilzeit . . . . .	117
5.4.3	Bestimmung der Aktivierungsenergien . . . . .	121
5.4.4	Wärme- und Stofftransportlimitierungen . . . . .	123

---

5.5	Kinetische Untersuchungen . . . . .	127
5.5.1	Hydroformylierung . . . . .	128
5.5.2	Hydrierung . . . . .	134
5.5.3	Isomerisierung . . . . .	140
5.5.4	Vergleich der abgeleiteten Modelle mit Literaturmodellen . . . . .	144
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>147</b>
	<b>Quellenverzeichnis</b>	<b>151</b>
	<b>Anhang</b>	<b>158</b>



# 1 Einleitung

Der wachsende Wohlstand unserer Gesellschaft ist schon seit jeher eng mit der Herstellung sowie der Verfügbarkeit von neuen Stoffen verknüpft. Durch den technischen Fortschritt in der Chemie sind heutzutage viele neue Substanzen und Materialien zugänglich, die sich direkt oder indirekt in zahlreichen kommerziellen Produkten widerspiegeln. So sind beispielsweise Kunststoffe, Farben und Lacke oder pharmazeutische Wirkstoffe essentielle Bestandteile in vielen alltäglichen Produkten unseres Lebens.

Die große Nachfrage nach bestimmten Produkten, insbesondere von Grundchemikalien, und die Verfügbarkeit von günstigen Energiequellen führte Ende des 19. Jahrhunderts zu einem raschen Aufschwung der chemischen Industrie. Dabei spielte auch die Entwicklung von Katalysatoren eine entscheidende Rolle. Durch deren Einsatz konnten Produktionsabläufe schneller, effektiver und ressourcenschonender gestaltet werden. Sie eröffneten allerdings auch neue Möglichkeiten, Substanzen in großem Maßstab herzustellen, welche vorher nicht oder kaum zugänglich waren. Meilensteine dieser Entwicklung waren beispielsweise die Erschließung von Ammoniak im HABER-BOSCH-Verfahren durch den Einsatz von Eisenkatalysatoren oder die Entdeckung von Platinkatalysatoren für die Synthese von Salpetersäure nach dem OSTWALD-Verfahren. Heutzutage läuft die überwiegende Mehrzahl der Syntheseschritte in großtechnischen Prozessen katalysiert ab.<sup>[1]</sup> Dies ist damit begründet, dass Katalysatoren alternative Reaktionspfade mit niedrigeren Aktivierungsenergien bereitstellen, und somit die Reaktionen schneller und auch selektiver ablaufen lassen. Auch wenn der Einsatz von Katalysatoren Nachteile wie deren Herstellung, Ein- und Ausbau, Produktabtrennung und der teilweise sehr hohe Preis mit sich bringen, ist die Anwendung in der Regel ökonomisch sinnvoll.

Eine zentrale Schlüsseltechnologie in der chemischen Industrie ist die Bereitstellung mit Sauerstoff funktionalisierter Grundchemikalien aus niederkettigen Kohlenwasserstoffen. Dies kann neben der Direktoxidation mit Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln auch durch die Umsetzung mit Synthesegas<sup>1</sup> in einer als *Hydroformylierung* bezeichneten Reaktion erfolgen. Diese wird aufgrund der Funktionalisierung der Moleküle mit doppelt gebundenem Sauerstoff auch als *Oxochemie* sowie deren Produkte als *Oxoverbindungen* bezeichnet. Bei Letzteren handelt es sich vorwiegend um Aldehyde und deren Additions- bzw. Kondensationsprodukte sowie im weitesten Sinne auch Alkohole und Carbonsäuren, welche aus Erstgenannten entstehen. Mit einer Jahreskapazität von 12 Mt im Jahre 2009, gehört sie zu den größten Prozessen in der technischen Chemie.<sup>[2]</sup> Die Ausgangsprodukte der Oxochemie sind hauptsächlich Alkene wie Propen oder verschiedene C<sub>4</sub>-Raffinate, welche in sehr großen Mengen in Steamcrackern durch die thermische Spaltung von leichteren Erdölfraktionen hergestellt werden. Aber auch Ethen oder

---

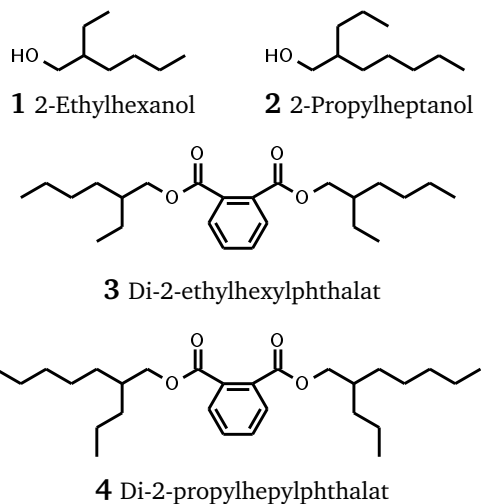
<sup>1</sup> Gasgemisch bestehend aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid variabler Zusammensetzung.

längerkettige ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden hierfür eingesetzt. Mit etwa 73 % nimmt hierbei jedoch die Umsetzung von Propen mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid zu *n*- und *iso*-Butanal den mit Abstand größten Anteil ein.<sup>[2]</sup>

Aldehyde stellen wertvolle Ausgangsstoffe für weitere Folgeprodukte dar. Es ist möglich diese zu oxidieren, reduzieren, aminieren oder in Aldolreaktionen größere Kohlenstoffketten zu erzeugen. So wird beispielsweise ein großer Teil der Butanale zu Butanol hydriert, welches als Lösemittel in vielen Formulierungen oder auch in Acrylestern in der Farben- und Lackindustrie Verwendung findet. Eine weitere großtechnische Anwendung für Oxoprodukte ist als Vorstufe für Weichmacher in der Polymerindustrie. Zur Einstellung und Verbesserung der Eigenschaften von Kunststoffen werden spezielle Weichmacher benötigt, bei welchen es sich meist um Dicarbonsäure- oder Anhydridester von Weichmacheralkoholen handelt. So enthielten im Jahre 2012 87 % aller Kunststoffprodukte Weichmacher, wobei der größte Anteil in die Produktion von Kabeln und Folien floss.<sup>[3]</sup> Ein oft

genutztes Anhydrid, da aus *o*-Xylol durch Oxidation gewonnen und somit kostengünstig und leicht verfügbar, ist Phthalsäureanhydrid. Dieses dominiert mit einem Anteil von über 85 % deutlich die weiteren Alternativen wie beispielsweise Terephthalsäure-, Adipinsäure-, Trimellit- oder Phosphatester.<sup>[4]</sup> Als Alkohole haben sich leicht verzweigte Moleküle mit einer Kettenlänge von 4–13 durchgesetzt. Hierbei wird maßgeblich das durch Aldoladdition und -kondensation von *n*-Butanol und einer anschließenden Hydrierung leicht herzustellende 2-Ethylhexanol **1** eingesetzt. Dessen Phthalsäurediester Di-2-ethylhexylphthalat **3** zeigt hinsichtlich einer Vielzahl an rheologischen Eigenschaften der Polymere wie Gelierverhalten, Viskositäten oder Flüchtigkeit sehr gute Kompromisse, insbesondere für die Anwendung in PVC<sup>2</sup>. Daher ist er noch mit einem Anteil von knapp 54 % einer der häufig genutzten Weichmacher weltweit, wobei der Anteil im asiatisch-pazifischen Raum sogar bei 60 % liegt.<sup>[3]</sup>

Aber auch Oxo-C<sub>5</sub>-Produkte, wie der in dieser Arbeit hergestellte Valeraldehyd, werden großtechnisch als Vorstufe für Weichmacher in der Polymerindustrie verwendet. Die resultierenden Diisodecylphthalate besitzen aufgrund ihrer höheren Massen im Vergleich zu den kurzkettigeren Weichmachern geringere Flüchtigkeiten. Jedoch sind die Weichmachereigenschaften etwas schwächer ausgeprägt, so dass im Gegenzug höhere Gehalte eingesetzt werden müssen. Nichtsdestotrotz existiert auch für sie ein großer Markt, wo sie in speziellen Anwendungen eingesetzt werden. Neben der direkten Verwendung der Aldehyde als weitere Synthesebausteine oder der Oxidation zu Carbonsäuren wird ein Großteil der Oxo-C<sub>5</sub>-Aldehyde zu Alkoholen weiter hydriert. Das lineare Produkt *n*-Pentanol ist wie schon *n*-Butanol eine häufig genutzte Grundchemikalie. Es wird als Ausgangsmaterial für Synthesen vieler Produkte wie

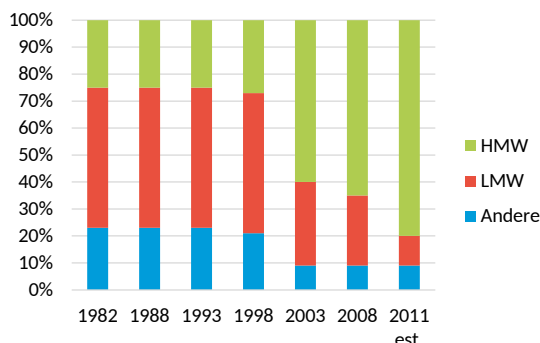


**Abbildung 1.1:** Typische Weichmacheralkohole und deren Phthalate.

<sup>2</sup> Polyvinylchlorid



beispielsweise bei Schmiermitteln oder Flüssigkristallen, aber auch als Lösemittel für die Herstellung von Weichmachern, Estern und Xanthaten verwendet.<sup>[5,6]</sup> Weiterhin wird es in Aufarbeitungsschritten vieler Verfahrensstufen als Extraktionsmittel verwendet.



**Abbildung 1.2:** Europäischer Marktanteil Phthalatbasierter Weichmacher. HMW: Höhermolekulare Weichmacher ( $C_7$ – $C_{13}$  Alkohole), LMW: Niedermolekulare Weichmacher ( $C_3$ – $C_6$  Alkohole).<sup>[7]</sup>

Phthalatbasierte Weichmacher sind als toxisch eingestuft und stellen ein gesundheitliches Risiko dar. Insbesondere die Langzeitwirkung auf den menschlichen Organismus ist noch nicht endgültig geklärt. Das Gefahrenpotential rührt daher, dass die Weichmachermoleküle nur gelöst im fertigen Kunststoffprodukt vorliegen und nicht kovalent verankert sind. Insbesondere jene mit geringer Flüchtigkeit, bedingt durch kurze Weichmacheralkohole und somit reduzierter Molmasse, sind in den letzten Jahren in den medialen Fokus geraten. Aufgrund dieser gesundheitsschädlichen Wirkungen wird Di-2-ethylhexylphthalat in den letzten Jahren zunehmend durch phthalatfreie Weichmacher ersetzt. Ein paralle-

ler Ansatz ist die Reduktion der Flüchtigkeit durch Verwendung von längerkettigen Weichmacheralkoholen, die sich seit der Jahrtausendwende zunehmend beschleunigt, wie in Abbildung 1.2 ersichtlich ist. Daher nimmt auch die Bedeutung von  $C_{10}$ -basierten Weichmachern wie Diisodecylphthalate, und somit der  $C_5$ -Oxochemie immer weiter zu.

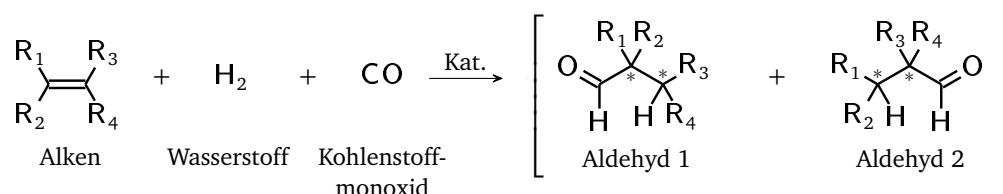
Dieser ständige Wandel der Märkte und die sich verändernden ökonomischen und ökologischen Randbedingungen stellen eine immer währende Herausforderung für die chemische Industrie dar. Steigende Rohstoffpreise sowie die zunehmende Konkurrenz auf dem Weltmarkt machen immer effizientere und ressourcenschonendere Verfahren notwendig und machen Innovationen in der chemischen Technologie unerlässlich. Ein Ansatz hierfür ist die Entwicklung neuer Verfahrenstechniken bei der Hydroformylierung von kurzkettigen Alkenen. Die heutzutage weltweit in Betrieb befindlichen Produktionsanlagen für Oxoaldehyde basieren auf ähnlichen Konzepten, welche allesamt die Umsetzung der Edukte mittels ein oder mehrerer Flüssigphasen gemein haben. Dieses Konzept rührt durch die Verwendung eines homogenen Rhodium- oder Kobaltkomplexes als Katalysator her, welcher aufgrund seiner Natur in gelöster Form vorliegen muss. Durch die Entwicklung neuartiger Immobilisierungsstrategien für homogene Katalysatorkomplexe in den letzten Jahren, maßgeblich vorangetrieben von den Gruppen um WASSERSCHIED und FEHRMANN, ist es möglich geworden, diese als heterogene Partikel oder Formkörper in Reaktoren zu verwenden.<sup>[8–12]</sup> Dies eröffnet neue Möglichkeiten, welche sich letztendlich auch in neuen innovativen Verfahrenskonzepten widerspiegeln könnten. Ein Beitrag hierfür könnten in Zukunft die in dieser Arbeit untersuchten *SILP*-Katalysatoren leisten. Ein vielversprechendes neues Konzept ist deren Anwendung in der Gasphasenhydroformylierung, welche zuvor schon bei der Propenhydroformylierung im Labormaßstab erfolgreich durchgeführt wurde.<sup>[8,9,13,14]</sup>



## 2 Stand der Wissenschaft und Technik

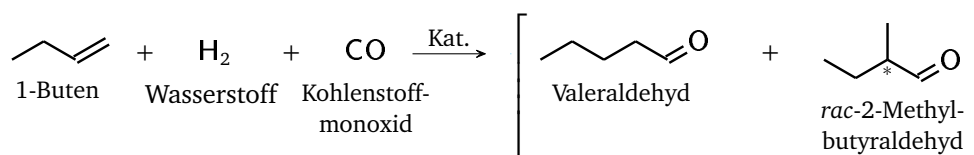
### 2.1 Hydroformylierung / Oxosynthese

Als Hydroformylierung bezeichnet man eine chemische Reaktion eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes mit Synthesegas – einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Der hierbei gebildete Aldehyd stellt nicht nur gegenüber den Ausgangsstoffen eine gänzlich andere Stoffklasse dar, sondern zeichnet sich außerdem durch ein um ein Atom verlängertes Kohlenstoffgrundgerüst aus. Grundsätzlich resultieren aus dieser formalen Addition von Formaldehyd zwei denkbare Konstitutionsisomere. Im Falle von asymmetrisch terminalen oder internen Alkenen sind die Produkte zudem chiral, so dass insgesamt bis zu acht mögliche Aldehyde erhalten werden können. Bei der Hydroformylierung von terminalen Alkenen werden die möglichen Konstitutionsisomere gemeinhin als *n*- und *iso*-Produkt bezeichnet. Eine Ausnahme stellt hierbei nur die Hydroformylierung von Ethen dar, die ausschließlich in der Bildung von Propanal resultiert. Das Reaktionsschema der Hydroformylierung lautet allgemein:



**Abbildung 2.1:** Generalisiertes Reaktionsschema der Hydroformylierung eines Alkens.

In großindustriellen Prozessen werden vorwiegend C<sub>3</sub>- oder C<sub>4</sub>-haltige Raffinatströme aus dem Steamcracker hydroformyliert. Hierbei handelt es sich um kurzkettige, meist terminale Alkene. Wie auch mit dem in dieser Arbeit verwendeten 1-Buten reduziert sich das Reaktionsnetzwerk hierbei auf zwei Produkte – den linearen Valeraldehyd sowie den verzweigten 2-Methylbutyraldehyd.



**Abbildung 2.2:** Reaktionsschema der Hydroformylierung von 1-Buten.

Es kann bei der Hydroformylierung neben dem meist unerwünschten *iso*-Produkt noch zu weiteren Nebenreaktionen kommen. Hier sei vorrangig die Isomerisierung und die Hydrierung des Alkens zu erwähnen. Aber auch die Folgehydrierung des Aldehydes zum Alkohol sowie Aldoladditions- beziehungsweise -kondensationsreaktionen zu längerkettigen und hierdurch hoch siedenden Komponenten sind möglich.

### 2.1.1 Historische Entwicklung

#### Entdeckung und erste Anwendungen mit Cobalt

Die Hydroformylierung wurde im Jahre 1938 von OTTO ROELEN im Werk der Ruhrchemie in Oberhausen entdeckt. Bei Studien zum Aufbauprozess längerkettiger Alkane durch Synthesegas (FISCHER-TROPSCH-Synthese) wurden nach einer Störung der Anlage Ablagerungen als Aldimine identifiziert, welche sich durch den zugesetzten Ammoniak und Propanal gebildet hatten.<sup>[15]</sup> Letzterer wurde unbemerkt in Gegenwart eines heterogenen Cobaltkatalysators aus Ethen und dem Synthesegas gebildet.

Die ersten Katalysatorpräkursoren waren die bereits aus der Fischer-Tropsch-Synthese bekannten Cobalt-, Thorium- und Magnesiumoxide.<sup>[15]</sup> Aber auch andere cobalthaltige Substanzen zeigten unter Synthesegas Hydroformylierungsaktivität. Als katalytisch aktive Spezies wurde in späteren Arbeiten der Hydridocarbonylkomplex  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  **5** ausgemacht. Dieser wird bei Reaktionsbedingungen in der Flüssigphase *in situ* gebildet.

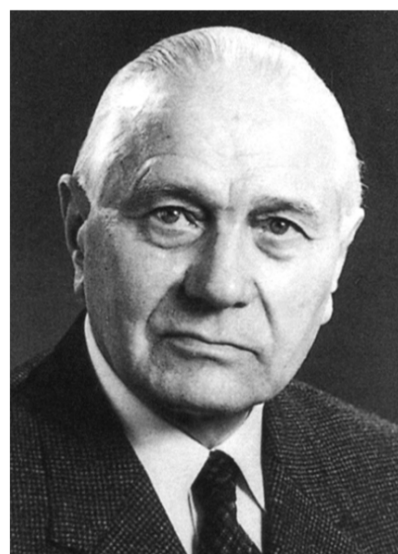


Abbildung 2.3: Otto Roelen (1897–1993).

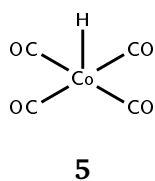


Abbildung 2.4: Cobaltcarbonylhydrid

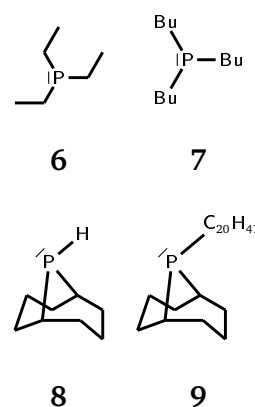
In der Frühzeit der Hydroformylierung wurden hauptsächlich Metallcarbonyle als erste Katalysatorgeneration eingesetzt. Zu nennen seien hier maßgeblich  $\text{Co}(\text{CO})_x$  und Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  welches als orangefarbener, pulverförmiger Feststoff als Präkursor eingesetzt wurde. Wie HECK und BRESLOW ausführlich veranschaulichten, wird letzteres Dimer unter Hydroformylierungsbedingungen mittels Wasserstoff in zwei Hydridokomplexe **5** aufgespalten.<sup>[16]</sup> Für die Hydroformylierung mit diesen Katalysatorspezies sind jedoch sehr harte Reaktionsbedingungen von 100–180 °C und 200–300 bar notwendig. Nebenbei katalysieren diese Spezies neben der Hydroformylierung auch leicht die Hydrierreaktionen. Dies wurde bei der Produktion von Alkoholen ausgenutzt. Weiterhin katalysiert  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  die Isomerisierungsreaktionen in besonderem Maße. Da die Hydroformylierung vom terminalen Alken bis zu 1000-fach schneller ist als die eines internen, werden durch das schnelle vorgelagerte Isomerisierungsgleichgewicht beim Einsatz von Alkengemischen hauptsächlich die *n*- und 2-Methylaldehyde erzeugt.

Auf Basis dieses Cobaltcarbonylhydrid-Katalysators wurden das *Ruhrchemie*-Oxoverfahren und der *Kuhlmann/Exxon*-Prozess entwickelt (siehe Kapitel 2.1.4). Beide wurden zur Funktionalisierung langkettiger ( $C_6$ – $C_{12}$ ) Alkene eingesetzt. Bei dieser Produktion von Detergenzalkoholen wurde ausgenutzt, dass Cobalt die Isomerisierung zum endständigen Alken fördert und so hauptsächlich endständige Alkohole mit einer Selektivität von 60-70% zum linearen Produkt erhalten wurden. Diese beiden Prozesse unterscheiden sich größtenteils durch die Katalysatorrückgewinnung durch Oxidation oder Extraktion der Cobaltverbindungen. Der Katalysatoraustrag war anfangs noch sehr hoch und wurde durch Zugabe von Cobaltfettsäuresalzen ausgeglichen.<sup>[17]</sup>

## 2. Generation: Modifizierung mit Phosphanliganden

In den 60er Jahren wuchs allmählich das Verständnis für die intrinsischen elektronischen und kinetischen Vorgänge bei der Hydroformylierung. So wurde festgestellt, dass die Art der Liganden einen drastischen Einfluss auf die katalytische Aktivität und die Selektivität haben. Es wurde begonnen die Liganden der Carbonylkomplexe teilweise gegen elektronenreichere Analoga auszutauschen (modifizierte Katalysatoren). Hierbei nahmen Donorliganden basierend auf Phosphor eine zentrale Rolle ein. Die hiermit erhaltenen aktiven Carbonylkomplexe  $HCoL(CO)_3$  sind stabiler im Vergleich zu den Cobalt-, bzw. Hydridocobaltcarbonylen. Durch deren Einsatz konnten die Drücke von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, welche bei Letzteren zur Vermeidung von Zersetzungsvorgängen notwendig waren, auf 5–20 bar gesenkt werden.

Vorangetrieben von SLAUGH und MULLINEAUX wurden eine Reihe von Alkyl- und Arylphosphanliganden sowie Phosphitliganden untersucht.<sup>[18–20]</sup> Zwar senkten die verwendeten tertiären Alkylphosphane die Aktivität um mehrere Größenordnungen, steigerten die Selektivität zum linearen Produkt dabei allerdings deutlich. Als vielversprechendster Kandidat hat sich Tributylphosphan **7** herausgestellt. Dieser lieferte schon bei 150 °C und 30–35 bar 98% Umsatz mit einer *n*-/*iso*-Selektivität von 91%. Etwa zeitgleich patentierte VAN WINKLE 1969 eine Serie von Phosphanliganden mit zyklischen Phosphabicyclooctan oder -nonan Grundgerüsten.<sup>[21]</sup> Das Hauptprodukt waren hierbei fast ausschließlich die Alkohole, da die Katalysatoren stark hydrieraktiv waren. Die Selektivität zu den Alkoholen nahm bei steigender Temperatur ab, da die Aktivierungsenergie für diese Reaktion größer ist als für die Hydroformylierung.



**Abbildung 2.5:** Verschiedene Alkylphosphane als Liganden für den Einsatz bei der Hydroformylierung.

Ein weiterer Vorteil dieser Katalysatorklasse ist die Fähigkeit die Aldolkondensation zu hemmen. Während beim Einsatz mit Cobaltcarbonylen ein nicht unerheblicher Anteil an Hochsiedern anfiel, liefern die Alkylphosphane kaum solche. Dies ist nachvollziehbar, da der Anteil an Aldehyden sehr gering ist.

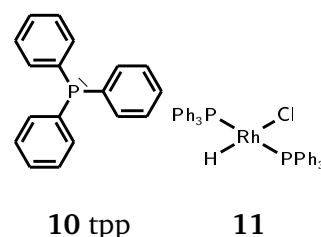
Auf Basis der Tributylphosphan von MULLINEAUX wurde der Shell-Prozess entwickelt.<sup>[22]</sup> Durch die längeren Alkylketten wurde der Siedepunkt deutlich erhöht. Somit konnte das Produktgemisch ohne nennenswerten Katalysatoraustrag vom Reaktionsgemisch abdestilliert werden und wurde über den Sumpf in den Reaktor zurückgeführt. Die hierbei erzielten *n*-/*iso*-Selektivitäten lagen bei 75–90%.

### 3. Generation: Übergang zu Rhodium als Metall der Wahl

Der Einsatz von Cobalt in der Hydroformylierung ging Mitte der 70er Jahre stark zurück, da die Anforderungen der Industrie bezüglich selektiveren Verfahren zunahmen. Ab dem Ende der 50er Jahre wurde intensiv an Rhodium als Katalysatormetall geforscht. Im Zuge der Prozessentwicklung für den SHELL-Prozess in den 60er Jahren wurden auch erste Studien mit Rhodium als Zentralatom für die Hydroformylierung durchgeführt.<sup>[22]</sup> Es wurden Anwendungen mit Rhodium-Phosphanliganden begonnen. In den folgenden Jahren wurde eine Vielzahl von weiteren Aryl- und Alkylphosphanen sowie -arsanen auf ihre Hydroformylierungseigenschaften hin untersucht.<sup>[23]</sup> Auch die Selektivität zum linearen Aldehyd stand dabei im Fokus.

So gut die Alkylphosphane als Liganden in der cobaltkatalysierten Hydroformylierung auch waren – für den Einsatz mit Rhodium haben sie sich als weniger geeignet herausgestellt. Die erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten waren dabei nur sehr gering. OSBORN *et al.* beschrieb 1965 erstmals die Verwendung von Triphenylphosphan (tpp, **10**) als Ligand eines Organometallkomplexes für die Aktivierung von Wasserstoff.<sup>[24]</sup> Der verwendete Katalysator  $\text{RhCl}_3(\text{tpp})_3$  zeigte eine hohe Aktivität schon bei milden Reaktionsbedingungen. Bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid zeigten diese eine hohe Hydroformylierungsaktivität auf kurzkettige Alkene, während die Hydrierung erst bei höheren Temperaturen und Wasserstoff-Kohlenstoffmonoxid-Verhältnissen auftrat.

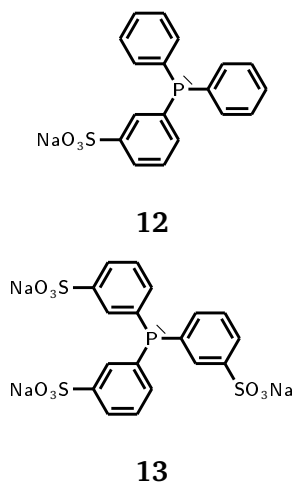
Dieses vielversprechende Katalysatorsystem erlangte in den folgenden Jahren große Beliebtheit. So wurde schon früh das gut zugängliche Triphenylphosphan als Ligand benutzt und auch kommerziell eingesetzt. Zu diesen sogenannten Prozessen zweiter Generation zählen unter anderem 1974 *Celanese*, 1976 *Union Carbide Corporation* und 1978 *Mitsubishi Chemical Corporation*.



**Abbildung 2.6:** Triphenylphosphan-Ligand **10** und WILKINSON-Katalysator **11**.

#### 4. Generation: Wasserlöslichkeit als Verfahrensgrundlage

Im Zuge der Verfahrensentwicklungen der 70er Jahre wurde an neuen, wasserlöslichen Katalysatoren geforscht. Hintergrund war die Optimierung der Prozesse mittels einer effizienten Katalysatorrückgewinnung. Hierzu wurden die bereits genutzten Arylphosphane durch Sulfonierung modifiziert und deren Hydrophilie hierdurch drastisch erhöht. So wurde erreicht, dass aktive Rh-Komplexe mit derartigen Liganden wie beispielsweise **12** oder **13** in wässriger Phase gut löslich wurden.



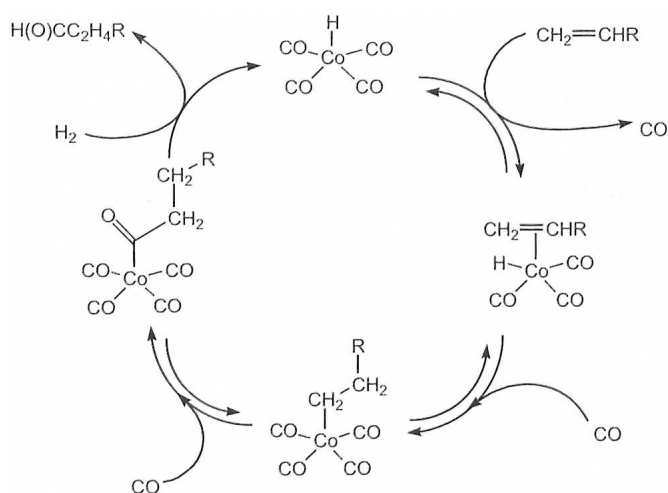
**Abbildung 2.7:** Sulfonierte Arylphosphanliganden tppms **12** und tppts **13**.

Diese Ligandensysteme leiteten die Epoche der Zweiphasenkatalyse in der Hydroformylierung ein, welche bis heute andauert. Sie wurde maßgeblich durch das *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahren geprägt, welches erstmals 1984 in Oberhausen zur Hydroformylierung von Propen etabliert wurde. Es wird heute noch intensiv genutzt und stellt mit 650.000 Jahrestonnen Butanal eines der größten Verfahren dar. Hierbei liegen während der Reaktion eine organische Produkt- sowie eine wässrige Katalysatorphase nebeneinander vor, was die spätere Produktabtrennung und die Katalysatorrückgewinnung maßgeblich vereinfacht und somit ein klassisches Problem der homogenen Katalyse umgeht. Der Prozess wird in Kapitel 2.21 im Detail erläutert. Die erreichten *n*-/*iso*-Selektivitäten liegen bei über 95 % unter relativ milden Reaktionsbedingungen von 110–150 °C und 40–50 bar.

## 2.1.2 Mechanismus

### Cobaltkatalysierte Hydroformylierung

Einen ersten Mechanismus zur Hydroformylierung mittels Cobalt wurde Anfang der 1960er Jahre von HECK und BRESLOW postuliert und veröffentlicht.<sup>[16,25]</sup> Als katalytisch aktive Spezies wurde schließlich der Hydridocarbonylkomplex  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  **5** ausgemacht.<sup>[23]</sup> Dieser wurde bei Reaktionsbedingungen in der Flüssigphase *in situ* gebildet.



**Abbildung 2.8:** Vereinfachter Mechanismus der cobaltkatalysierten Hydroformylierung eines endständigen Alkens.<sup>[26]</sup>

In einem ersten Schritt wird ein Alken in einem  $\pi$ -Komplex an das Zentralatom gebunden, wobei ein Carbonylligand entfernt wird. Dieser Schritt kann als assoziativer Prozess über eine 20-Elektronenspezies erfolgen. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass es sich um einen dissoziativen Zwei-Schritt Prozess handelt. Der Hydridoligand migriert in der Folge an den Alkenligand, unter Ausbildung eines  $\sigma$ -gebundenen Alkylrestes. Das Elektronendefizit wird durch die Bindung eines CO-Liganden wiederhergestellt. Schließlich wird in die Metall-C-Bindung ein CO-Ligand insertiert (Migration/Insertion), wobei sich ein Acylkomplex ausbildet. In einem letzten Schritt wird dieser in einer reduktiven Eliminierung mittels eines

Wasserstoffatoms unter Abspaltung des Aldehydes zum ursprünglichen Hydridokomplex **5** zurückgeführt. Dieser Schritt ist meist geschwindigkeitsbestimmend.

### Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung / WILKINSON-Mechanismus

Im Jahre 1968 publizierten EVANS und WILKINSON erstmals detaillierte Untersuchungen zur Hydroformylierung von endständigen Alkenen auf Basis des Wilkinson-Katalysators **11**.<sup>[23]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die Chloro-Katalysatorvorstufe bei Reaktionsbedingungen unter Synthesegas  $\text{HCl}$  abspaltet und zur eigentlichen katalytischen Spezies **14** wird. Mittels NMR-Messungen konnten einige dieser metallorganischen Übergangsspezies, die bereits von HECK postuliert wurden, bestätigt werden. Unter Einbeziehung vieler weiterer Experimente, nun direkt ausgehend von  $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ , konnte ein plausibler Mechanismus für dieses System postuliert werden. Dieser wurde anhand vieler weiterer Experimente und Nachweise von Intermediaten mittels IR und NMR weitergehend untersucht und auch für andere Metallzentren oder Substrate verifiziert.<sup>[27–30]</sup>





rende quadratisch-planare und elektronisch ungesättigte Komplex **14** wird in einem letzten Schritt durch eine schnelle Bindung eines weiteren Carbonylliganden erneut in die Ausgangsspezies **15** überführt. Obwohl dieser Mechanismus auf Studien zur Flüssigphasenreaktion mit dem WILKINSON-Katalysator **11** basiert, bildet er bis heute die allgemein akzeptierte Grundlage für die kinetische Interpretation vieler weiterer Hydroformylierungsreaktionen mit verschiedenen Substraten, Lösemitteln und Ligandensystemen.

## Weitergehende Studien

In weiteren detaillierten Studien zur Art und Gleichgewichtsverhältnissen der Zwischenstufen im katalytischen Zyklus zeigen KASTRUP *et al.* und BROWN *et al.* die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den Bis- und Tris-Triphenylphosphankomplexen auf.<sup>[31,32]</sup> Hierbei liegt schon bei leichtem Ligandenüberschuss das Gleichgewicht auf der Seite der höhersubstituierten Komplexe. Allerdings postulieren beide den Bis-triphenylphosphan Komplex **14** als katalytisch zentrale Spezies, die vom Alken abgefangen wird, wobei KASTRUP den in Abbildung 2.10 dargestellten direkten Weg von **14** zu **17** vorschlägt.

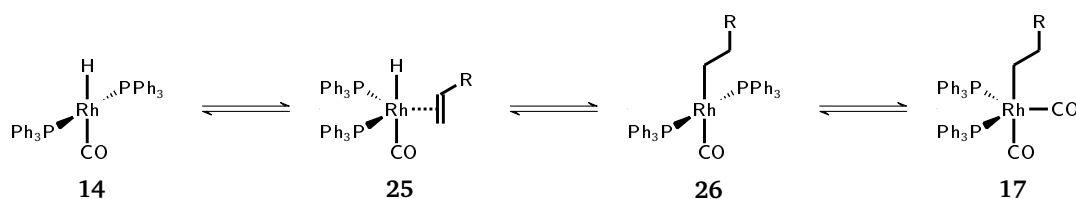


Abbildung 2.10: Alternativroute von **14** nach **17** nach KASTRUP *et. al.* und BROWN *et. al.*.<sup>[31,32]</sup>

Viele Zwischenstufen der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung zeigen Konformationsisomerie bezüglich der Ligandenanordnung. So liegt der bezüglich der H-CO Bindung *trans* angeordnete Komplex **15t** im Gleichgewicht mit seinem *cis*-Isomer **15c** (Abbildung 2.11). Aber auch bei quadratisch-planaren Konformationen sind Isomere möglich.

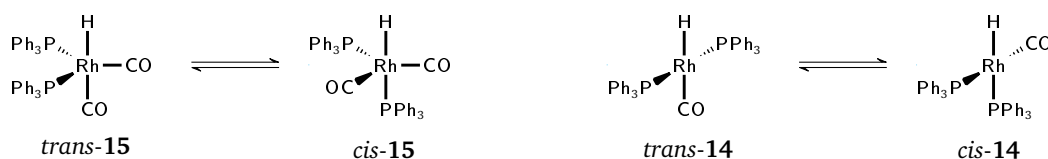


Abbildung 2.11: *cis-trans*-Isomerie bei Zwischenstufen der Hydroformylierung.

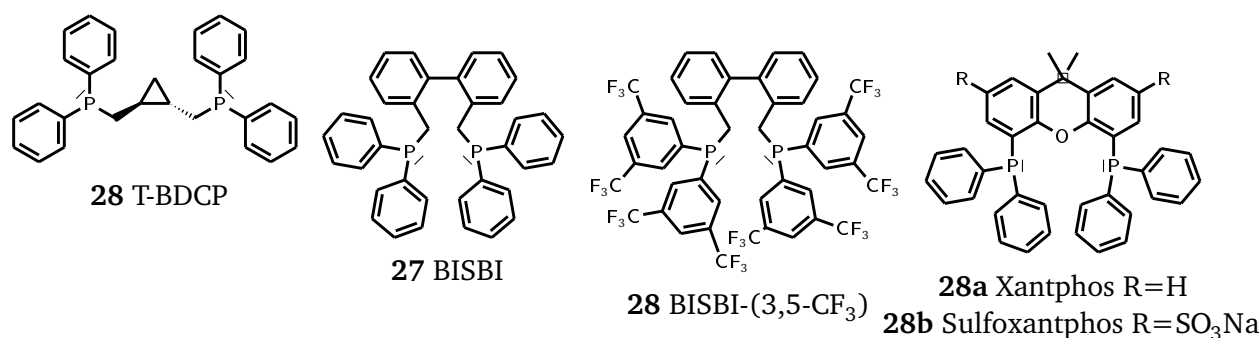
BROWN *et al.* fanden eine Präferenz für äquatorial-äquatorial angeordnete Diphosphankomplexe.<sup>[33]</sup> Für bidentate Liganden mit einem Bisswinkel von etwa 120° hat diese darüber hinaus den passenden Winkel und erzeugt gegenüber den mit 90° axial-äquatorial angeordneten Konformationen keine Spannungen. Bei den quadratisch-planaren Geometrien sind beide Konformationen ungünstig. Die *trans*-Anordnung scheint allerdings aufgrund der sterischen Beanspruchung des Liganden sehr unwahrscheinlich zu sein.

### 2.1.3 Neuartige Liganden in der Hydroformylierung

#### Einsatz von Chelatliganden

Aus den Studien zum Rh-(tpp)-System war bekannt, dass mindestens zwei gebundene Triphenylphosphanliganden für eine hohe *n*-/*iso*-Selektivität notwendig sind.<sup>[34,35]</sup> Um dies zu gewährleisten, wurde meist im Überschuss von Ligand gearbeitet. Allerdings führt dies zu einer Verringerung der Gesamtkativität des Systems.<sup>[23]</sup> Eine logische Konsequenz war es demnach, bidentate Liganden zu verwenden, welche aufgrund ihres Chelateffektes stabiler sind und während des gesamten katalytischen Zyklusses gebunden bleiben. Jedoch wurde festgestellt, dass bei der Verwendung von einfachen bidentaten Phosphanliganden wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan oder 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan unter typischen Hydroformylierungsbedingungen nur eine sehr geringe Selektivität zum linearen Produkt erzielt werden konnte.<sup>[36]</sup> Leichte Selektivitätssteigerungen wurden nur für Raumtemperatur und Atmosphärendruck erreicht.

In den folgenden Jahren wurden diverse Arten von verbrückten Phosphanen auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Einige ausgewählte Liganden sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Als besonders vielversprechend stellte sich der 1987 von DEVON *et al.* beschriebene neuartige Diphosphanligand BISBI<sup>1</sup> (27, Abb. 2.12) heraus. Dieser lieferte schon unter Standardbedingungen für damals sehr hohe *n*-/*iso*-Selektivitäten von 96 %.<sup>[37]</sup>



**Abbildung 2.12:** Diphosphanliganden mit großem natürlichem Bisswinkel.

**Tabelle 2.1:** Bisswinkel, Aktivität und Selektivität verbrückter Phosphanliganden für die Hydroformylierung.<sup>[38]</sup>

Ligand	Bisswinkel	Reaktionsgeschw.	<i>n</i> -/ <i>iso</i> -Verh.
tpp	-	6000	2,4
dppp	91	600	0,8–2,6
dppe	85		2,1
2,5-dppm-nor	126		2,6
T-BDCP	107	3200	4,4–12
BISBI 27	113/120	3650	25

<sup>1</sup> BISBI: 2,2'-Bis((diphenylphosphino)methyl)-1,1'-biphenyl

## Bisswinkel

CASEY *et al.* untersuchten in den folgenden Jahren gezielt das Zusammenspiel von Bisswinkel und *n*-/*iso*-Selektivitäten anhand vieler Liganden.<sup>[38]</sup> Auffällig war, dass Liganden welche hohe *n*-/*iso*-Selektivitäten zeigen, oftmals einen Bisswinkel von etwa 120° besitzen. Es lag die Vermutung nahe, dass die Bindungsverhalten des Liganden für die erzielbare Regioselektivität in der Hydroformylierung entscheidend ist. In Anlehnung an den TOLMANSchen Kegelwinkel definierten CASEY und WHITEKER 1990 die Größe  $\beta$ , welche den natürlichen Bisswinkel der bidentaten Liganden beschreibt.<sup>[39,40]</sup> Ein weiterer

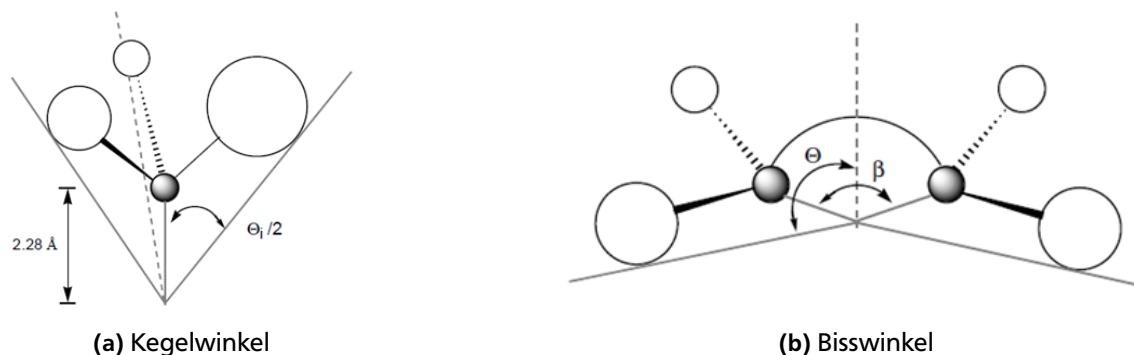


Abbildung 2.13: Schematischer Vergleich von TOLMANSchem Kegelwinkel und natürlichem Bisswinkel nach CASEY und WHITEKER.<sup>[41]</sup>

vielfersprechender Kandidat war der auf einem Xanthen-Grundgerüst aufbauende Diphosphanligand Xantphos (**28a**, Abbildung 2.12). KRANENBURG *et al.* berichteten 1995 erstmalig seine Verwendung in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung.<sup>[42]</sup> Durch Modifikation mit längeren C-Ketten oder Substitution mit Heteroatomen wie N, S, Si an der mit dem Symbol  $\square$  gekennzeichneten Stelle konnte der Bisswinkel ausgehend von unmodifizierten 111° im Bereich von 102°–131° variiert werden. Auch VAN DER VEEN *et al.* untersuchten im Detail den Einfluss des Bisswinkel-Effektes auf die Selektivität anhand von weiteren Derivaten.<sup>[43]</sup> Mit kristallographischen und spektroskopischen Methoden wurden Bisswinkel und Dissoziationsraten von CO ermittelt und ihre Auswirkungen auf die Selektivität in der Hydroformylierung von 1-Octen und Phenylethen untersucht. Hierbei wurde ebenfalls eine Korrelation zwischen Selektivität und Bisswinkel beobachtet. Die Anordnung war größtenteils bisäquatorial, wobei stets noch ein Teil axial-equatorial gebunden war. Trotzdem wurden durch Einsatz des Xantphosliganden *n*-/*iso*-Selektivitäten von 98% erreicht.

Analog zum tppts lässt sich die Hydrophilie des Liganden **28a** durch Sulfonierung erhöhen. Das so erhaltene wasserlösliche Sulfoxantphos-Natriumsalz **28b** wurde erstmals 1998 von SCHREUDER GOEDHEIJT *et al.* erfolgreich in der Zweiphasenkatalyse eingesetzt.<sup>[44]</sup> Für die Hydroformylierung von Propen und 1-Hexen konnten mit **28b** sehr hohe Selektivitäten von 97% und im Vergleich zu tppts höhere Umsätze und deutlich gesteigerte *n*-/*iso*-Selektivitäten erzielt werden. Auch bei der Hydroformylierung von 1-Octen konnte die gesteigerte Katalysatorperformance reproduziert werden, wie von SANDEE *et al.* berichtet.<sup>[45]</sup> Hierbei konnten mit diesem Katalysator in Rezyklierungsversuchen zehn Durchläufe ohne nennenswerte Desaktivierung durchgeführt werden. Eine industrielle Nutzung eines Katalysators basierend auf Sulfoxantphos hat sich jedoch aufgrund der aufwendigen Synthese und anderen wirtschaftlichen Gründen bis heute noch nicht durchgesetzt.

## Konformation des Liganden

Leider ist der logische Umkehrschluss zu den Erkenntnissen von CASEY *et al.* nicht grundsätzlich gegeben. Man beobachtet auch des öfteren Liganden mit Bisswinkeln von etwa 120°, die keine zufriedenstellende Selektivität erreichen. Folglich ist der Bisswinkel nicht allein das ausschlaggebende Merkmal für eine hohe Selektivität.

In <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen von CASTELLANOS-PÁEZ *et al.* wurden die Konformationen der katalytischen Zwischenspezies genauer beleuchtet.<sup>[46]</sup> Sie zeigten, dass unter Hydroformylierungsbedingungen Gleichgewichte zwischen den äquatorial-axialen und bis-äquatorialen Koordinationen der Komplexspezies auf Basis des bidentaten Liganden BDPP<sup>2</sup> vorherrschen. Durch Diss- und Assoziation von verschiedenen Liganden sowie durch BERRY-Pseudorotation können diese ineinander überführt werden, wobei im o.g. System eine Präferenz der katalytisch aktiven Zwischenstufe für die äquatorial-axiale Koordination vorlag. Dagegen zeigten die Liganden mit hohem Bisswinkel meist eine bis-äquatoriale Koordination.

Der Effekt der Koordination des Liganden auf die katalytische Aktivität wurde weiterhin von CASEY *et al.* untersucht.<sup>[47]</sup> Sie konnten zeigen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der präferierten Anordnung des Chelatliganden und der *n*-/iso-Selektivität existiert. So zeigen bis-äquatorial angeordnete Komplexe eine deutliche Erhöhung der Selektivität, wogegen die axial-äquatoriale Konformation kaum stereochemisch Einfluss nahm (Tabelle 2.2).

**Tabelle 2.2:** Einfluss der Konformation bidentater Phosphanliganden auf die *n*-/iso-Selektivität und Aktivität der Hydroformylierung von 1-Hexen. Reaktionsbedingungen: 36 °C; 6 atm; H<sub>2</sub>:CO=1:1; x(Kat)=0.2 mol %; Rh:Diphosphan=1:1; Lösemittel Benzol.<sup>[47]</sup>

Diphosphan	ee:ae	<i>n</i> -/iso-Selektivität [%]	TOF [s <sup>-1</sup> ]
BISBI	100:00	98.52	12.4
BISBI-(3,5-CF <sub>3</sub> )	100:00	99.20	61.9
T-BDCP	37:63	92.4	3.7
T-BDCP-(3,5-CF <sub>3</sub> )	90:10	94.7	13.7
DIPHOS	00:100	71.9	3.5
DIPHOS-(3,5-CF <sub>3</sub> )	00:100	56.9	4.3

Eine weitere Eigenschaft, welche ein selektiver Ligand besitzen muss, ist seine Flexibilität. Der katalytische Zyklus durchläuft mehrere Umbildungen der Koordinationsgeometrie und erfordert eine Anpassungsfähigkeit des Liganden. So zeigen Liganden mit sehr starrem Grundgerüst wie beispielsweise Norbornan trotz Bisswinkel von 126° schlechte Selektivitäten (Tabelle 2.1).

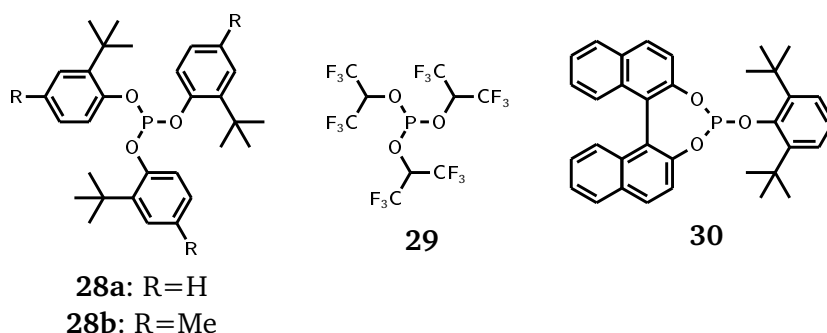
<sup>2</sup> (2*S*,4*S*)-Bis(diphenylphosphan)pentan

## Elektronische Einflüsse

Liganden sind neben ihren sterischen und koordinativen Eigenschaften auch hinsichtlich ihres elektronischen Einflusses auf die Katalyse ein entscheidender Faktor. Daher haben deren Elektronendonator- und -akzeptorfähigkeiten ebenfalls starke Auswirkungen auf die Aktivität und Selektivität der Katalyse. CASEY *et al.* zeigten, wie die Konformation durch Einbringen von elektronenziehenden Gruppen in das Ligandengerüst in Richtung der bis-äquatorialen Anordnung verschoben werden kann.<sup>[47]</sup> So erreichte der durch elektronenziehende Substituenten modifizierte Ligand **28** gegenüber dem unmodifizierten BISBI **27** eine fünffach höhere Aktivität. Auch hier bestätigte sich der Trend zur Selektivitätserhöhung. Dagegen zeigten axial-äquatorial gebundene Liganden wie DIPHOS eine Abnahme der Selektivität für CF<sub>3</sub>-substituierte Liganden. Eine starke Korrelation zwischen Elektronenakzeptorfähigkeit und Selektivität wurde bereits 1982 von UNRUH *et al.* an Ferrocenyl-Chelatliganden sowie 1987 von MOSER *et al.* für monodentate Phosphane beobachtet.<sup>[48,49]</sup>

## Phosphite

Neben Phosphanen wird auch der Einsatz von Phosphiten als Ligand in der Hydroformylierung intensiv untersucht. Wie PRUETT und SMITH schon 1969 zeigten, sind Alkyl- und Arylphosphite effektive Liganden bei der Hydroformylierung von terminalen Alkenen.<sup>[50]</sup> Die katalytischen Eigenschaften des Systems sind jedoch sehr stark von der Art des Liganden abhängig, wie in Experimenten mit durch Substitution mit elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen an Arylphosphiten demonstriert wurde. Die *n*-/*iso*-Selektivität konnte hierbei auf bis zu 93 % gesteigert werden. Der Einsatz von Phosphitliganden rückte Ende der 80er Jahre erneut in den Mittelpunkt, nachdem VAN LEEUVEN und ROOBECK mittels stark elektronenziehenden und sterisch anspruchsvollen Liganden wie **28** und **29** die ansonsten unreaktiven Alkene 2-Methyl-1-hexen, Limonen und Cyclohexen erfolgreich unter milden Reaktionsbedingungen (90 °C, 10 bar) umsetzten. Die hierbei erzielten hohen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden der Fähigkeit der Liganden zugeordnet, ungesättigte Rhodium-Zwischenstufen durch ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften zu stabilisieren.<sup>[51]</sup>



**Abbildung 2.14:** Phosphitliganden. **28a:** Tris(ortho-tert-butyl-phenyl)phosphit; **28b:** Tris(2-tert-butyl-4-methylphenyl)phosphit; **29:** Tris(hexafluoroisopropyl)phosphit; **30:** UCC-Ligand.

Mit **28b**, einer sterisch leicht erweiterten Variante von **28a**, konnten VAN ROOY *et al.* für 1-Octen sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erzielen, wenngleich die Selektivitäten moderat ausfielen.<sup>[52,53]</sup>

Die erhöhte Aktivität der Katalysatoren mit Phosphitliganden kann durch elektronische Effekte erklärt werden. Da die Phosphitliganden bessere  $\pi$ -Akzeptoren sind, wird im Vergleich zu den Phosphanliganden eine stabilere Metall-Ligand-Bindung ausgebildet. Das hierdurch elektropositivere Metallzentrum kann dadurch CO-Liganden einfacher abspalten. Gleichzeitig wird die Alkenanlagerung begünstigt. Beide Effekte führen zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>[54]</sup> Durch Substitution der Aryl- oder Alkylgerüste mit elektronenziehenden Gruppen wie z.B. -F, -CF<sub>3</sub>, oder -OCH<sub>3</sub> kann dieser Effekt weiter verstärkt werden.<sup>[50]</sup> Allerdings bedeutet eine gesteigerte *n*-/*iso*-Selektivität nicht zwangsläufig eine Erhöhung der Gesamtausbeute an linearem Aldehyd. Viele dieser elektronenärmeren Systeme erzielen diese Selektivitäten durch eine höhere Isomerisierungsaktivität, welche die Bildung der Acylspezies schon durch die  $\beta$ -H-Eliminierung des Alkylkomplexes unterbindet.<sup>[54]</sup> Daher müssen die einzelnen Ergebnisse differenziert betrachtet werden.

Die einfachere Synthese der Phosphitliganden und ihre geringere Anfälligkeit gegen Schwefelverbindungen und Oxidationsmitteln macht Sie für eine industrielle Anwendung interessant. Jedoch werden sie in Gegenwart von geringen Spuren an Wasser schnell hydrolysiert. Die höhere Reaktivität der Rh-Phosphit-Katalysatoren ermöglicht eine Reduzierung der benötigten Menge an teurem Rhodium um gleichzeitig noch akzeptable Produktivitäten zu erzielen.

### Bidentate Phosphitliganden

Analog zur Gruppe der Phosphanliganden lässt sich die *n*-/*iso*-Selektivität auch bei den Phosphitliganden durch die Verwendung von bidentaten Chelaten weiter erhöhen. So konnten VAN ROOY *et al.* mit dem sperrigen Diphosphitliganden Biphephos (**30**, Abbildung 2.15) *n*-/*iso*-Selektivitäten von über 98 % erreichen.<sup>[55]</sup> Zuvor wurden bereits eine Vielzahl an Patenten zu dieser strukturellen Ligandengruppe von UCC<sup>3</sup> patentiert.<sup>[56,57]</sup>

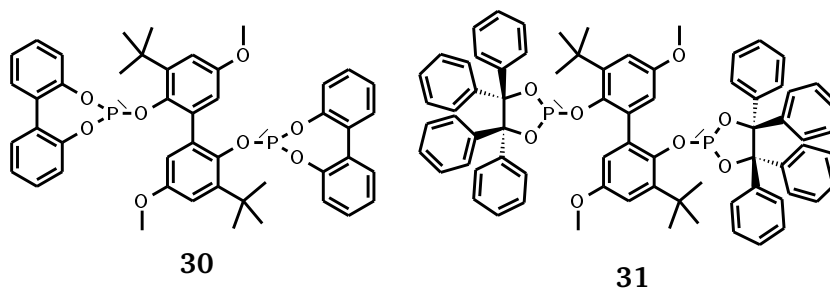


Abbildung 2.15: Diphosphitliganden. **30**: Biphephos; **31** Benzpinakolligand.

<sup>3</sup> Union Carbide Corporation

Die besten Resultate wurden allerdings immer mit Bisphenol-basierten Liganden erreicht. Die hohe Regioselektivität des Liganden wird auf sterische Effekte zurückgeführt. So wurden mit strukturell ähnlichen Liganden, welche keine Methoxy- oder *tert*-Butylgruppen aufweisen nur geringere Selektivitäten erreicht (*n/iso* = 10).

Die hohe Isomerisierungsaktivität des Biphephos-Liganden konnte auch ausgenutzt werden um interne Alkene selektiv zu den linearen Aldehyden zu hydroformylieren. So beschrieb BEHR *et al.* eine Tandemreaktion für *trans*-4-Okten zu *n*-Nonanal mit 95 % Selektivität.<sup>[58]</sup> VOGL *et al.* zeigten 2005 neben verschiedenen endständigen C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub> Alkenen auch für *cis*- und *trans*-2-Penten hohe *n/iso*-Selektivitäten von bis zu 99 %. Bei der Hydroformylierung mit 1-Dodecen wurden bis dato unerreichten TOFs von 44.000 h<sup>-1</sup> erreicht, was den Einsatz bei einem Substrat-Rhodium Verhältnis von 100.000:1 zuließ, jedoch mit einer erhöhten Isomerenbildung von 25 %.<sup>[59]</sup> Prinzipiell ist bei solch hohen *n/iso*-Selektivitäten immer ein Kompromiss zwischen Aktivität und Hydrierung bzw. Isomerisierung zu treffen. Die sterische Ausdehnung der Liganden vermag stereodirigierende Konformationen, die zum verzweigten Aldehyd führen, energetisch benachteiligen. Allerdings erschwert sie dadurch generell die Addition von anderen Liganden und Substraten in wichtigen Schritten des katalytischen Zyklus, was zur Minderung der Gesamtaktivität führt.

Ein weiterer wichtiger Vertreter der Diphosphit-basierten Liganden ist der in Abbildung 2.15 dargestellte Benzpinakolligand<sup>4</sup> **31**, welcher in dieser Arbeit Verwendung fand. Er ist die konsequente Weiterentwicklung des Biphephos-Liganden **30** und besitzt als Grundstruktur ebenfalls ein substituiertes Biphenylgrundgerüst. Die Phosphitgruppen wurden jedoch durch sterisch weiter anspruchsvolle Benzpinakolester erweitert. Der Benzpinakolligand wurde von der Gruppe um Professor BÖRNER entwickelt und 2008 von der *Evonik Oxeno GmbH* patentiert.<sup>[60]</sup> In anschließenden Arbeiten von SELENT *et al.* wurden die Hydroformylierungseigenschaften des Liganden untersucht und exzellente *n/iso*-Selektivitäten von über 99 % bei 90 % Umsatz für 1-Octen erreicht.<sup>[61]</sup> Aber auch interne Alkene wie 2-Penten oder ein technisches Octengemisch aus größtenteils internen 2-Octenen konnte mit Selektivitäten von 99 % bzw. 70 % zum linearen Wunschprodukt umgesetzt werden. Diese hohe Selektivität wird wie auch bei den zuvor genannten Chelatliganden auf die bevorzugt bis-äquatoriale Koordination zurückgeführt, welche durch IR-Spektroskopie und NMR-Messungen sowie einem Vergleich mit DFT-Berechnungen nachgewiesen wurde. Über die prinzipielle Eignung des Liganden für industrielle Einsatzzwecke berichten auch JAKUTTIS *et al.* in ihren Studien zum Einsatz von technischen Raffinaten in der Hydroformylierung.<sup>[62]</sup>

<sup>4</sup> Benzpinakolligand: 2,2'-(3,3'-Di-*tert*-butyl-5,5'-dimethoxybiphenyl-2,2'-diyl)bis(oxy)bis(4,4,5,5-tetraphenyl-1,3,2-dioxaphospholan)



## 2.1.4 Industrielle Verfahrenskonzepte

In den folgenden Unterkapiteln werden die bis zum heutigen Stand wichtigsten industriellen Verfahren zur Hydroformylierung von Alkenen erläutert. Ein überwiegender Teil dieser Prozesse ist für die Hydroformylierung von Propen entwickelt worden, da *n*-Butanal eines der industriellen Hauptprodukte dieser Reaktionsklasse darstellt. Viele Prozesse ähneln sich bei der Reaktorwahl und der Edukt- bzw. Produktführung, allerdings gibt es teilweise deutliche Unterschiede hinsichtlich des eingesetzten Katalysators und der damit zusammenhängenden Produktabtrennung sowie des Katalysatorrecyclings. Die Entwicklung der Prozesse spiegelt somit auch den Stand der technischen Möglichkeiten und die Entwicklung dieser im Laufe der letzten 60 Jahre wieder.

### Ruhrchemie-Prozess / BASF-Prozess

Die Ruhrchemie AG etablierte in den 50er Jahren den ersten großtechnischen Prozess zur Hydroformylierung von Alkenen. Als Katalysator wurden unmodifizierte Cobaltcarbonyl wie z.B. Dicobaltoctacarbonyl eingesetzt. Die hierfür üblichen Reaktionsbedingungen waren Drücke von 200–300 bar und Temperaturen von 110–180 °C. Hierbei konnte eine *n*-/*iso*-Selektivität von 80% erreicht werden.<sup>[63]</sup>

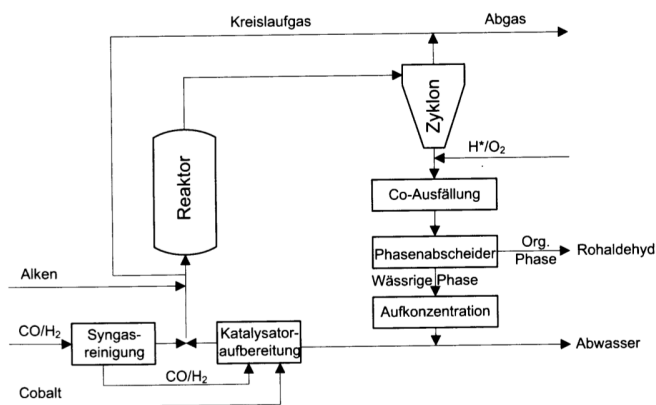


Abbildung 2.16: Fließbild des BASF-Prozesses.<sup>[64]</sup>

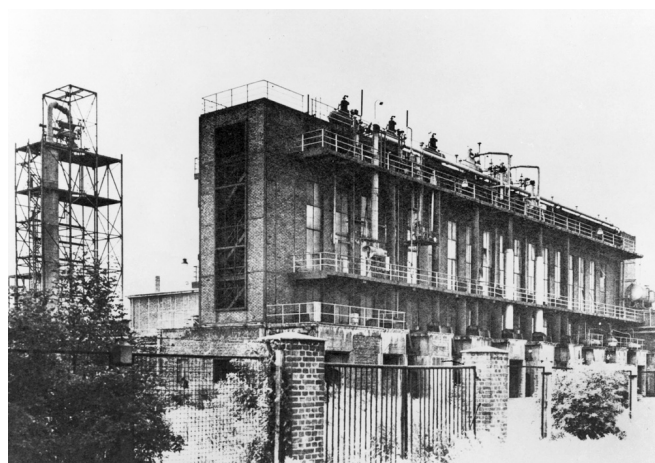


Abbildung 2.17: Erste Hydroformylierungsanlage im Werk der Ruhrchemie in Oberhausen während des zweiten Weltkrieges.<sup>[65]</sup>

Nachdem der Reaktor mit Katalysator, Synthesegas und Alken beschickt wurde, führte man das Kreisgas, welches mittels eines Zyklones von der Flüssigphase separiert wurde zurück. Bevor der verbleibenden Flüssigphase die Produkte entnommen werden konnten, wurde der Katalysator und seine Abbau- produkte abgetrennt. Während die Katalysatorrückgewinnung im *Ruhrchemie*-Prozess durch Ausfällung eines cobalthaltigen Schlammes nach Erhitzen und Entspannen der Sumpffraktion erreicht wurde, hat sich in einer Nebenvariante (*BASF*-Prozess) die Methode der Extraktion durchgesetzt. Hierbei wurden

die verbleibenden Cobaltverbindungen durch Zugabe von Essigsäure sowie dem Eintrag von Sauerstoff in wasserlösliche Salze umgewandelt, welche anschließend leicht von der organischen Produktphase abgetrennt werden konnten.

### Exxon-Prozess / Kuhlmann-Prozess

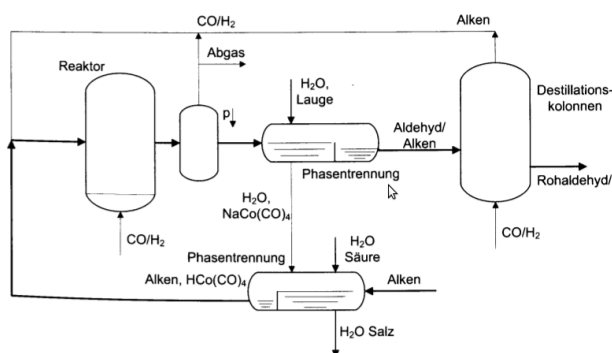


Abbildung 2.18: Fließbild des Exxon-Prozesses.

Ein weiteres heutzutage ebenfalls nicht mehr angewandtes Verfahren ist der *Exxon*-Prozess, der auch als *Kuhlmann*-Prozess bekannt ist. Im Grunde genommen ähnelt er den anderen Verfahren in der Reaktionsführung. Allerdings wurde die Katalysatorabtrennung effizienter realisiert, indem der Cobaltcarbonylwasserstoff mit Dinatriumcarbonat deprotoniert und als wasserlösliches Salz in eine wässrige Phase extrahiert werden konnte. Die organische Phase mit den Produkten wurde in einer anschließenden Rektifikation aufgereinigt

und nicht umgesetztes Alken und Synthesegas zurückgeführt. Der Katalysator wurde in einer anschließenden schwefelsauren Aufarbeitung der wässrigen Cobaltsalz-Lösung unter Synthesegas zurück erhalten.

### Shell-Prozess

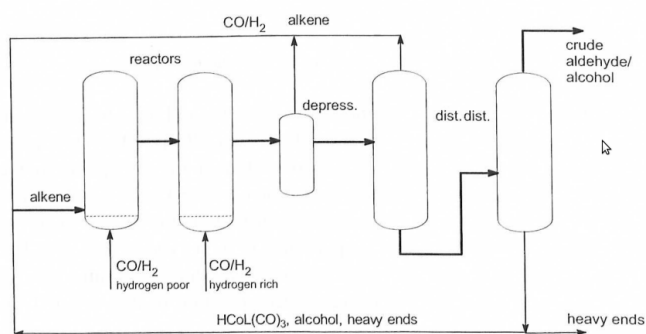


Abbildung 2.19: Fließbild des Shell-Prozesses.

Das erste Verfahren mit modifizierten Cobaltkatalysatoren wurde in den 60er Jahren von Shell entwickelt und wurde zur Hydroformylierung von kurzen, als auch langkettigen Alkenen eingesetzt. Meist werden jedoch eher langkettige Alkene mit Kettenlängen von 7 bis 14 eingesetzt. Zum Einsatz kommt hierbei ein Katalysator des Typs  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$  mit zwei Trialkylphosphan-Liganden. Für den Prozess haben sich Liganden auf 9-Eicosyl-9-phosphabicyclononan-Basis (9, 2.5) als effizient erwiesen und wurden verbreitet eingesetzt.

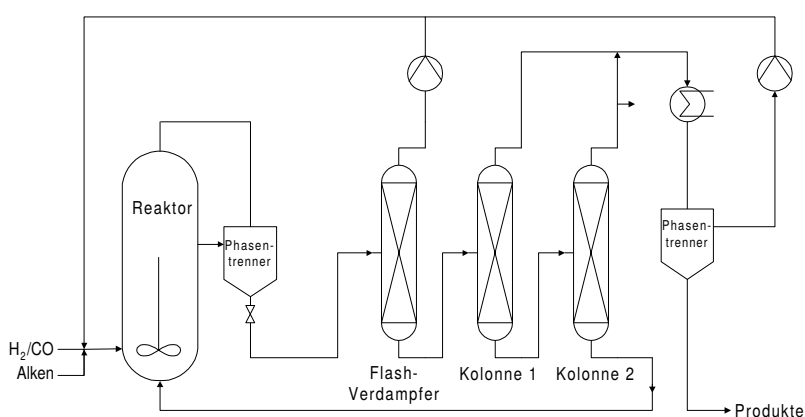
Den langen Alkylrest benötigte man um die Flüchtigkeit des Liganden zu reduzieren, da hierbei das Produkt direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wurde. Ein Austrag des Katalysators über die Gasphase konnte somit effizient verhindert werden. Durch diesen neuen Katalysator war es möglich den Reaktionsdruck auf 50–100 bar zu senken. Da diese Art von Katalysatoren

im Gegensatz zu den unmodifizierten Cobaltcarbonylen ein wenig inaktiver waren, musste man die Reaktion für einen ökonomischen Betrieb bei höheren Temperaturen zwischen 160 und 200 °C durchführen.

Der hierbei eingesetzte Katalysator weist eine erhöhte Tendenz zur Hydrierung auf, was sich in der Bildung von bis zu 15 % Alkanen, aber auch in der Hydrierung eines Großteils der Aldehyde zu Oxoalkoholen zeigt. Dieser wirtschaftliche Nachteil wird zum Teil durch eine auf 88 % gesteigerte *n*-/*iso*-Selektivität ausgeglichen. Der *Shell*-Prozess wird daher häufig dort eingesetzt, wo die Verfahrenskette in einem anschließenden Schritt die Hydrierung der Aldehyde beinhaltet. Zur Verbesserung der Ausbeute werden zwei Reaktoren mit unterschiedlichen Wasserstoffpartialdrücken in Reihe betrieben. So kann die Ausbeute an Alkoholen optimiert werden, ohne die Hydrierung zum minderwertigeren Alkan unnötig zu begünstigen. Auch Dimere, gebildet durch Aldolkondensation und Hydrierung wie das als Weichmacheralkohol genutzte 2-Ethylhexanol, sind teilweise erwünscht und können durch Zugabe von Base erhalten werden.

### UCC-Prozess / Low Pressure Oxo-Prozess

Der *Low Pressure Oxo* (*LPO*)-Prozess wurde von der Union Carbide Corporation (heute Dow Chemicals) auf Grundlage der *WILKINSON*-Patente entwickelt.<sup>[66]</sup> 1976 wurde die erste Anlage zur Hydroformylierung von Propen zu *n*-Butanal mit einer Kapazität von 136.000 t/a in Betrieb genommen. Zum Einsatz kommt hierbei ein Rhodium-Katalysator mit Triphenylphosphanligand (300 ppm). Mit diesem werden *n*-/*iso*-Selektivitäten von 60–96 % erreicht. Der Name des Prozesses rührt von den niedrigen Reaktionsdrücken von 15–30 bar und den milden Temperaturen von 85–120 °C her, die durch die erhöhte Stabilität dieses Liganden erreicht werden konnten.



**Abbildung 2.20:** Fließbild des UCC-Prozesses zur Hydroformylierung von Alkenen bis zu einer Kettenlänge von 8 mit Rhodium-Triphenylphosphan-Katalysator.<sup>[67]</sup>

Im *UCC*-Verfahren verbleibt der Katalysator während des Betriebes permanent in der Flüssigphase des Reaktors. Der Umsatz pro Reaktordurchlauf beträgt etwa 30 %. Die flüchtigen Produkte und nicht umgesetztes Edukt werden mit einem Überschuss an Synthesegas aus dem Reaktionsgemisch herausgestrippt. Hierbei verbleibt der Großteil des Katalysators aufgrund der Löslichkeit und der geringen Flüchtigkeit in der Flüssigphase zurück. In der darauf folgenden Aufarbeitung werden

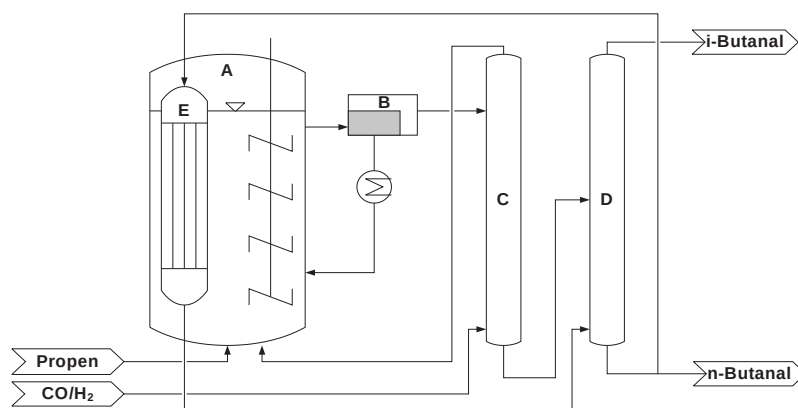
Synthesegas und Alkene in einem Separator abgetrennt und rückgeführt. Eine Rektifikation liefert letztendlich das Produkt. Der im Kolonnensumpf verbleibende Hochsieder sowie der Katalysator werden nach einer Aufarbeitung in den Reaktor zurückgeführt. Hierbei können sich schon kleine Verunreini-

gungen nachteilig auf den Gesamtprozess auswirken. Eine Herausforderung stellt die präzise Wahl der Reaktionsbedingungen dar, da die Selektivität der gewünschten linearen Aldehyde in großem Maße von ihnen abhängen. Der hohe Kreisgasstrom stellt ebenfalls einen Nachteil dieses Verfahrens dar, da er hohe Betriebskosten für Kompressoren nach sich zieht und große Reaktorvolumina benötigt werden. Er muss ebenfalls sorgfältig geregelt werden um keine Flüssigkeit aus dem Reaktor auszutragen, da der Katalysator darin gelöst vorliegt. Bis heute werden noch viele auf dem *UCC*-Prozess basierende Verfahren zur Hydroformylierung kurzkettiger Alkene eingesetzt.<sup>[68]</sup> Allerdings ist dessen Einsatz auf Alkene bis zu einer Kettenlänge von vier beschränkt, da die Flüchtigkeit der Produkte sonst zu gering wäre.

### Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren

Durch die von KUNTZ entwickelten Triphenylphosphantrisulfonat-Liganden war es möglich, das Konzept der Zweiphasenkatalyse auf die Hydroformylierung anzuwenden.<sup>[69]</sup> Im *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahren (Abbildung 2.21) gelang es, eine wässrige Katalysatorphase praktisch unmischbar neben einer organischen Produkt- und Eduktphase vorliegen zu haben. Der in der wässrigen Phase gelöste Rhodiumkatalysator wird durch die organische Phase ebenfalls nicht nennenswert extrahiert. Somit war das Hauptproblem der Produkt- bzw. der Katalysatorabtrennung bereits gelöst.

Nach Austritt des Reaktionsgemisches aus dem Reaktor wird dieses nach einer Expansion in einem Phasenabscheider in die Produktphase und die Katalysatorphase aufgetrennt. Der wässrigen Phase wird mittels eines Wärmeübertragers ein Teil der Reaktionswärme zur Erzeugung von Prozessdampf entnommen und anschließend in den Reaktor zurückgeführt. In der organischen Phase befindet sich neben Produkten und nicht umgesetzten Edukten noch Reste an Hochsiedern. Letztere lösen sich aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit annähernd vollständig in der organischen Phase und werden somit dem System effektiv und kontinuierlich entzogen. Die Aufarbeitung geschieht in zwei Stufen. Zunächst wird dem Gemisch in einer Strippingkolonne der überschüssige Aldehyd mittels Synthesegas ausgetrieben. Der zurückbleibende Rohaldehyd wird schließlich in einer zweiten Kolonne in die Produkte *n*- und *iso*-Aldehyd sowie die Hochsieder, die über den Kolonnenboden abgeführt werden, aufgetrennt. Durch eine interne Wärmeintegration der Anlage wird dem Aldehydstrom über einen Fallfilmverdampfer innerhalb des Reaktors zusätzlich Energie für die Rektifikation zugeführt und somit



**Abbildung 2.21:** Fließbild des *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Prozesses zur Hydroformylierung kurzkettiger Alkene mittels Rhodium-Katalysator in der wässrigen Phase.<sup>[70]</sup>

---

zusätzlicher Dampf eingespart. Die typischen Reaktionsbedingungen liegen im Bereich von 110–140 °C und 40–50 bar. Die erreichten *n*-/*iso*-Selektivitäten liegen bei über 95 % bei einem Propenumsatz von 98 %.

Als Nachteilig stellt sich allerdings der Stoffübergang zwischen den flüssigen Phasen sowie der Gas-Flüssig-Stoffübergang dar, der eine gute Durchmischung und höhere Energieeinträge durch mehrstufige Rührer notwendig macht. Aus Arbeiten von WACHSEN *et al.* ging hervor, dass die Reaktion an der Phasengrenzfläche abläuft.<sup>[70]</sup> Daher musste die Austauschfläche zwischen allen drei Phasen möglichst groß gehalten werden, was durch eine optimierte Geometrie des kontinuierlichen Rührkesselreaktors mit Begasungsrührer erzielt wird. Aufgrund der niedrigen, aber dennoch notwendigen Löslichkeit des Edukts in der wässrigen Phase ist dieses Verfahren nur auf kurzkettige Alkene beschränkt, da mit steigender Kettenlänge die Löslichkeit und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Aus ökonomischer Sicht ist daher ein Einsatz nur bis zu einer Kettenlänge von C<sub>6</sub> sinnvoll.

### weitere Entwicklung

Gegenstand aktueller Forschung ist die Verwendung des Konzeptes der induzierten Phasentrennung (1-Phase-Reaction-2-Phase-Separation). Wie im UCC-Prozess soll die Reaktion mit einem mäßig löslichen Katalysator wie z.B. auf Basis von monosulfofiziertes Triphenylphosphan (**13**, Abbildung 2.7) in einer organischen Phase ablaufen. Bei der Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Wasser in zwei Phasen aufgetrennt, wobei der Katalysator möglichst quantitativ in die wässrige übergehen soll. Die wie beim *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahren vorliegende Löslichkeitsproblematik langkettiger Alkene in der wässrigen Lösung können hiermit vermieden werden. Auch die Zugabe von Löslichkeitsvermittlern wie N-Methylpyrrolidon ist Gegenstand der Forschung. Ziel ist es auch langkettige Alkene bis zu einer Kettenlänge von 20 einsetzen zu können, für die heutzutage noch cobaltkatalysierte Verfahren benutzt werden müssen.

---

## 2.2 Ionische Flüssigkeiten

---

Ionische Flüssigkeiten – im Allgemeinen als ILs bezeichnet – sind per Definition ionische Verbindungen, die einen Schmelzpunkt von unter 100 °C besitzen. Dies stellt die Abgrenzung zu klassischen anorganischen Salzschnelzen dar, welche abgesehen von manchen eutektischen Gemischen meist erst bei deutlich höheren Temperaturen flüssig vorliegen. Schon 1914 wurde von WALDEN die Synthese eines wasserhaltigen Gemisches an Ethylammoniumnitrat erwähnt, welches bei Raumtemperatur flüssig vorlag.<sup>[71]</sup> Ionische Flüssigkeiten können zwar auch anorganische Salze wie beispielsweise Chloroaluminate sein, der überwiegende Anteil an bekannten ILs besteht jedoch aus Verbindungen, bei denen ein oder beide Ionen organische Grundgerüste aufweisen. Wogegen klassische Flüssigkeiten durch VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken dominiert werden, spielen in Ionischen Flüssigkeiten elektrostatische Kräfte eine dominante Rolle. Daher unterscheiden sie sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften teils deutlich von klassischen organischen Lösemitteln und bieten daher neue Einsatzmöglichkeiten, insbesondere auch für die Katalyse.

---

### 2.2.1 Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten

---

Ionische Flüssigkeiten haben Eigenschaften, die sie für eine Vielzahl an Anwendungen interessant macht. Hierzu zählen:

- **Zusammensetzung**

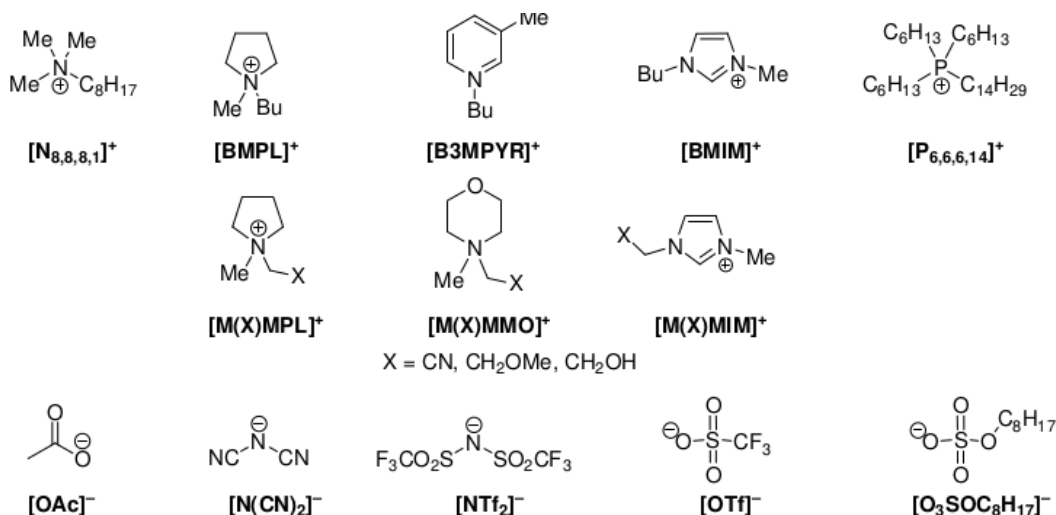
Meist werden als Kationen substituierte Ammonium-, Imidazolium-, Pyridinium- oder Phosphonium-Grundgerüste verwendet. Die Bandbreite an organischen Anionenklassen ist weitaus größer, so dass hier nur Chloride, Dicyanamide, Acetate, Bistriflylimide, und Triflate als wichtigste Vertreter genannt werden sollen. Die meisten An- und Kationen können mit beliebigen organischen Substituenten versehen werden, so dass die Kombination beider Spezies eine schier unendliche Anzahl an verschiedenen ILs ermöglicht. Somit können die Eigenschaften der IL spezifisch auf den Einsatzzweck maßgeschneidert werden.

- **Schmelzpunkt**

Wie bereits erwähnt haben Ionische Flüssigkeiten einen niedrigen Schmelzpunkt. Der Grund hierfür liegt an der guten Ladungsverteilung und den hieraus verminderten Wechselwirkungen der Ionen wie Van-der-Waals- und Coulombkräften, im Gegensatz zu den starken Wechselwirkungen der klassischen anorganischen Salze. Dies hat zur Folge, dass bei ILs die Ausbildung von regelmäßigen Gitterstrukturen erschwert ist. Diese Reduktion wird durch Unterschiede der Ionen in Größe, Polarität und Asymmetrie begünstigt. Auch das Einbringen längerer Seitenketten fördert dies.

- **Siedepunkt**

Ionische Flüssigkeiten besitzen einen vernachlässigbaren Dampfdruck. Bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung auf, so dass ILs nicht in die Gasphase übergehen und somit immer als vollständig



**Abbildung 2.22:** Verschieden An- und Kationen für Ionische Flüssigkeiten.

kondensiert betrachtet werden können. Dies stellt für verfahrenstechnische Aspekte einen entscheidenden Vorteil dar, da bei einem Einsatz als Lösemittel keine Verluste über die Gasphase auftreten und somit ein wirtschaftlicher Vorteil bei den Einsatzmengen an IL vorliegt. Auch die Aufarbeitung der Produktgemische gestaltet sich günstiger, da beispielsweise Produkte direkt aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt werden können.

- **Thermische Beständigkeit**

Obwohl ILs meist aus organischen Molekülen zusammengesetzt sind, zeigen sie generell eine hohe Beständigkeit gegen thermische Zersetzungsvorgänge. Die meisten ILs sind bis 200 – 300 °C beständig. Für einige Verbindungen wie z.B. [EMIM][NTf<sub>2</sub>] wurden sogar Beständigkeiten bis 400 °C festgestellt.<sup>[72]</sup>

## 2.2.2 Anwendungen in der Katalyse

Ionische Flüssigkeiten bieten aufgrund ihrer Eigenschaften eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten in der Katalyse, wovon einige wichtige im Folgenden erläutert werden.

### Anwendung als Lösemittel

Die naheliegendste Fall ist der Einsatz von Ionischer Flüssigkeit als Lösemittel. Hierbei werden direkt die Löslichkeitseigenschaften der IL ausgenutzt.<sup>[73]</sup> So sind beispielsweise eine Vielzahl an Ionischer Flüssigkeiten in der Lage sonst nur sehr schwer lösliche Polymere wie Cellulose zu lösen und für chemische Reaktionen bereitzustellen.<sup>[74–76]</sup> Weitere relevante Einsatzgebiete von ILs sind die Kohlendioxidspeicherung oder Anwendungen in der Biokatalyse.<sup>[77,78]</sup>

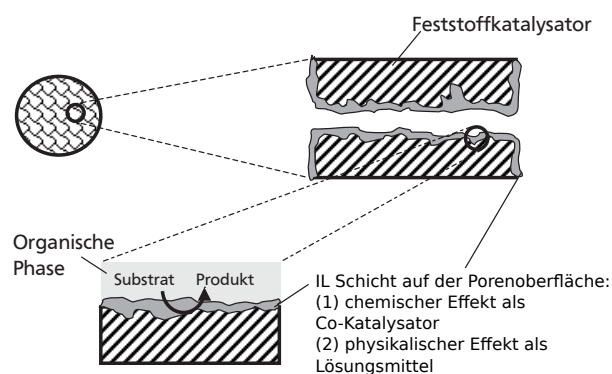


## ILs als Stabilisator

Durch die Modifikation von ILs mit funktionalisierten Seitenketten können Stabilitätseffekte bei chemischen Reaktion ausgenutzt werden. So berichten KIM *et al.* im Jahre 2004 den stabilisierenden Effekt von Thiolgruppen in Alkylseitenketten Ionischer Flüssigkeiten auf Gold und Platin Nanopartikel in der Lösung.<sup>[79]</sup> Wie ZHAO *et al.* zeigten, lassen sich Ionische Flüssigkeiten aber auch als Komplexbildner in homogenkatalytischen Systemen nutzen.<sup>[80]</sup> Es zeigte sich, dass die von ihnen in die IL eingebrachten endständigen Nitrilgruppen die Intermediate der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung effektiv stabilisieren. Vergleichbare Ergebnisse publizierten 2008 auch YANG *et al.* anhand von Imidazolium-basierten Ionischen Flüssigkeiten, welche für Palladium-Nanopartikeln und deren Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen exzellente Lösemittelsysteme darstellten. Hiermit konnten viele SUZUKI-, STILLE- und HECK-Kupplungen mit im Vergleich zu klassischen Lösemitteln erhöhten Umsätzen und gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeiten durchgeführt werden.<sup>[81,82]</sup>

## SCILL-Katalysatoren

Ein Ansatz die Selektivität eines heterogenen Katalysators mittels Ionischer Flüssigkeiten zu erhöhen verfolgt das SCILL<sup>5</sup>-Konzept. Hierbei wird ein heterogener Katalysator mit geträgertem Edelmetall mit einem dünnen IL-Film beschichtet. Ausgenutzt werden hierbei die Löslichkeitsunterschiede der beteiligten Moleküle in der Ionischen Flüssigkeit und somit die Zugänglichkeit zum Aktivzentrum. So lassen sich bei geeigneter Wahl der IL die Edukte eines gewünschten Reaktionspfades bevorzugt lösen oder Zwischen- bzw. Endprodukte durch eine geringe Löslichkeit aus der IL-Phase entfernen, um somit die Selektivität zum Wunschprodukt zu erhöhen. Dies wird besonders in Arbeiten von SCHWAB *et al.* am Beispiel der Selektivhydrierung von Benzol mit Ruthenium Metall-Träger-Katalysatoren ausgenutzt, wo die Folgehydrierung zu Cyclohexan durch die geringere Löslichkeit des Wunschproduktes Cyclohexen deutlich verlangsamt wird.<sup>[84,85]</sup> Aber auch bei vielen weiteren kompetitiven Hydrierreaktionen wie der von 1-Hexin, Citral, Octin oder Octadien konnte das SCILL-Konzept seine Berechtigung unter Beweis stellen.<sup>[86–95]</sup>



**Abbildung 2.23:** Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise eines SCILL-Katalysators.<sup>[83]</sup>

## SILP-Katalysatoren

Eine weitere Anwendung Ionischer Flüssigkeiten in der Katalyse sind die in dieser Arbeit eingesetzten SILP<sup>6</sup>-Katalysatoren. Diese werden in Kapitel 2.4 ausführlich erläutert.

<sup>5</sup> SCILL- Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer

<sup>6</sup> SILP- Supported Ionic Liquid Phase



---

## 2.3 Immobilisierung homogener Katalysatorkomplexe

---

### 2.3.1 Mehrphasenkonzepte in der Katalyse

---

#### Zweiphasenkatalyse

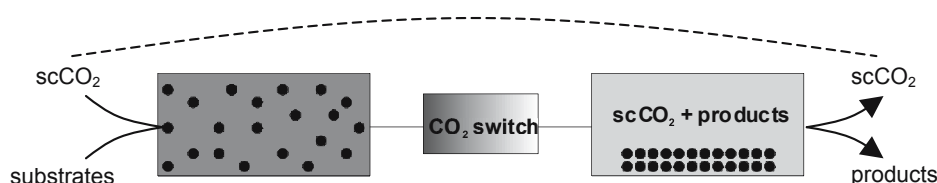
Eine elegante Lösung für das Abtrennungsproblem des Katalysators ist die Verwendung von flüssig-flüssig-Zweiphasensystemen, bei denen der Katalysator permanent in einer meist wässrigen Phase gelöst bleibt und die organischen Produkte und Edukte in einer weiteren Phase vorliegen. Aufgrund vieler Vorteile wie unter Anderem die geringe Toxizität, der günstige Preis, eine gute Verfügbarkeit oder günstige Wärmetransporteigenschaften hat sich diese Methode bereits in vielen industriellen Prozessen etabliert.<sup>[96,97]</sup> Ein prominenter Vertreter dieser Technik ist beispielsweise das bereits in Kapitel 2.1.4 beschriebene *Ruhrchemie-Rhône-Poulenc*-Verfahren.

Einige grundsätzliche Charakteristiken dieses Systems haben sich jedoch als nachteilig erwiesen. So muss für einen effizienten Einsatz in der Hydroformylierung die Löslichkeit der Alkene ausreichend hoch sein, um akzeptable Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Dies ist nur für kurzkettige Alkene bis etwa Buten der Fall. Weiterhin ist die Wahl der Liganden durch bestimmte Randbedingungen limitiert. Der gelöste Katalysatorkomplex muss wasserlöslich und möglichst hoch siedend sein, um bei einer Produktabtrennung keinen Katalysatorverlust zu erleiden. Generell ist hierbei der Einsatz von hydrolysierbaren Phosphitliganden prinzipiell ausgeschlossen. Auch die Anforderungen an Löslichkeits- und Diffusionseigenschaften möglicher interessanter, funktionalisierter Edukte und Produkte wie Hydroxybutanal oder Allylalkohol setzen der Zweiphasenkatalyse enge Grenzen.

#### Neuartige Lösemittel

Lösungsansätze für die oben genannte Problematik sind in den letzten 30 Jahren Gegenstand der Forschung gewesen.<sup>[98]</sup> Durch Ersatz der wässrigen Phase mit speziellen Lösemitteln (*advanced fluids*, *green solvents*) wurden neue Ansätze zur Verbesserung dieses Systems geschaffen. So konnte mit hoch fluorierten Lösemitteln wie z.B. Perfluorhexan ein thermomorphes Lösungsverhalten der zwei Phasen erreicht werden.<sup>[99]</sup> Bei Temperaturen von 80–120 °C bilden alle Substanzen eine gemeinsame Phase, in der die Reaktion klassisch homogenkatalysiert und frei von Stofftransport- und flüssig-flüssig-Stoffübergangslimitierungen abläuft. Durch eine temperaturabhängige Mischungslücke bei niedrigerer Temperatur lässt sich anschließend die Auftrennung in zwei Phasen durchführen.<sup>[100,101]</sup> Aufgrund des höheren Preises hoch fluorierter Chemikalien, der erhöhten Flüchtigkeit, Azeotropbildungen sowie dem für einen Einsatz bei der Hydroformylierung notwendigen speziellen Ligandendesign hat sich hierbei bis heute noch kein kommerzieller Einsatz ergeben.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von überkritischem  $\text{CO}_2$ , welches in den letzten Jahrzehnten Popularität als nachhaltiges und vielversprechendes Lösemittel erlangt hat. Oberhalb des kritischen Punktes ( $31\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $74\text{ bar}$ ) vereint es viele positive Eigenschaften, welche sonst nur jeweils Gasen oder Flüssigkeiten zugeschrieben werden. So vermag es beispielsweise wie ein Gas den gesamten vorhandenen Raum einzunehmen oder Feststoffe zu lösen. Auch Löslichkeiten und Viskositäten verändern sich deutlich. Durch Druck- oder Temperaturänderungen lassen sich somit wie in Abbildung 2.24 dargestellt Phasenübergänge induzieren oder Katalysatoren bzw. Produkte selektiv abscheiden und das Lösemittel nach einer Kompression wieder in den Kreislauf zurückführen. Aber auch der Einsatz in zweiphasigen Regimes bei denen überkritisches  $\text{CO}_2$  mit einer flüssigen oder festen Katalysatorphase in Kontakt gebracht wird ist möglich.<sup>[101]</sup>



**Abbildung 2.24:** Anwendung von überkritischem  $\text{CO}_2$  als Lösemittel für homogene Katalysatoren.<sup>[101]</sup>

Aufgrund von geringeren Löslichkeiten der metallorganischen Komplexe sind jedoch weitere Maßnahmen wie die Modifikation der Liganden notwendig. Auch die Stabilität des Katalysators bei diesen speziellen Bedingungen ist noch nicht vollständig gewährleistet. Alle Techniken konnten bisher erfolgreich im Labormaßstab durchgeführt werden, unter anderem auch am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Octen, bei dem eine Langzeitstabilität von 40 h erreicht wurde.<sup>[102]</sup> Eine großtechnische kontinuierliche Anwendung ist jedoch noch nicht bekannt, da das Thema überkritisches  $\text{CO}_2$  als Lösemittel relativ neu ist und noch weiterer Forschung bedarf.<sup>[103]</sup> Daher sind auf diesem Gebiet in den nächsten Jahren noch einige neue Erkenntnisse zu erwarten.

### 2.3.2 Synergismen aus Homogen- und Heterogenkatalyse

In den letzten Jahrzehnten stieg das Interesse daran, die Vorteile der heterogenen und homogenen Katalyse zu kombinieren. Wichtige Gesichtspunkte, welche für die heterogenen Katalysatoren sprechen sind hierbei:

- **Katalysatorabtrennung**

In technischen, kontinuierlichen Verfahren muss das Produkt bis auf wenige Ausnahmen vom Reaktionsgemisch isoliert werden. Definitionsgemäß liegen darin die homogenen Katalysatoren einphasig vor und werden durch physikalisch-chemische Trennverfahren wie Rektifikation oder Extraktion separiert. Dies bedeutet für den Prozess einen höheren apparativen Aufwand mit zusätzlichem Energieverbrauch und somit höheren Betriebskosten. Abhilfe schaffen teilweise neuartige Technologien mit thermomorphen Lösemitteln, welche eine temperaturabhängige Mischungslücke aufweisen. Aber auch Hybridverfahren wie Reaktiv-Rektifikation oder Reaktiv-Extraktion kommen

---

gelegentlich zum Einsatz. Wesentlich einfacher gestaltet sich dagegen die direkte mechanische Abtrennung eines heterogenen Katalysators vom flüssigen Reaktionsgemisch durch Filtration oder Zentrifugation. Bei Gasreaktionen sind heterogene Katalysatoren in Form von Formkörpern meist in Festbetten, Horden oder Rohrbündeln fixiert und werden daher nur in sehr geringem Maße ausgetragen.

- **Thermische Stabilität**

Heterogene Katalysatoren sind meist anorganisch geträgerte Metalle oder Metalllegierungen. Aber auch Metalloxide, Zeolithe und andere ionische Verbindungen kommen hier zum Einsatz. Daher sind diese Katalysatoren in der Regel auch bei drastischeren Reaktionsbedingungen wie hohen Temperaturen einsetzbar als homogene Katalysatoren, welche oftmals organometallische Spezies mit thermisch labilen Liganden sind.

- **Chemische Stabilität**

Komplexe Verbindungen wie organometallische Homogenkatalysatoren oder Enzyme neigen zu Nebenreaktionen in Form von Zersetzung, Hydrolyse oder Dimerisierung. Dagegen sind heterogene Katalysatoren bei Reaktionsbedingungen meist chemisch inert. Dennoch können auch hierbei Oxidations- und Reduktionsreaktionen zu Desaktivierungen führen.

Dagegen verdeutlichen weitere Punkte die Vorteile der Homogenkatalysatoren:

- **Effizienz**

Im Einsatz von heterogenen Katalysatoren ist nur ein Bruchteil der verfügbaren Substanz tatsächlich katalytisch aktiv. Die genaue Anzahl der Aktivzentren ist von deren chemischer Natur und der Zugänglichkeit für Substrate abhängig. Bei homogenen Katalysatoren können dagegen theoretisch alle Moleküle an der Reaktion teilnehmen, was die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und gleichzeitig die Menge an benötigtem Edelmetall reduziert.

- **Selektivität**

Heterogene Katalysatoren steuern Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten durch konformative Koordinationseffekte an der Festkörperoberfläche. Auch Adsorptionseffekte und die elektronischen Einflüsse des Trägermaterials, des Aktivzentrums oder der Wechselwirkung dieser beiden spielen hierbei eine wichtige Rolle. Grundsätzlich ist die Selektivität bei diesen Systemen schwer zu steuern, da die Beschaffenheit von Oberflächen meist inhomogen und bei der Präparation schwierig zu steuern ist. Dagegen lassen sich mit organometallischen Homogenkatalysatoren Reaktionspfade durch die Wahl von geeigneten Liganden gut beeinflussen und durch eine geeignete Wahl der Liganden hoch selektiv Stereo- und Regioisomere erzeugen.

- **Spezifität und Reproduzierbarkeit**

Homogenkatalysatoren besitzen eine chemisch exakt definierte Zusammensetzung und Struktur. Diese hängt im Falle der heterogenen Katalysatoren im Wesentlichen von der Synthese und Präparation ab. Oftmals wird aber das eigentliche katalytische System erst bei Reaktionsbedingungen gebildet und kann sich auch während der Reaktion dynamisch umbilden. Dies wird besonders in den Arbeiten von ERTL bei der Ammoniaksynthese deutlich.<sup>[104]</sup> Hinzu kommt, dass bestimmte kristallographische Flächen oder Oberflächendefekte wie z.B. Kanten unterschiedlich aktiv sind und die Definiertheit des Systems weiter reduzieren.

- **Desaktivierung**

Weitere unerwünschte Reaktionen bei heterogenen Katalysatoren sind neben Sinter- und Clusterbildungsvorgängen der Austrag von katalytisch aktivem Material über die Gasphase, z.B. durch Bildung von flüchtigen Metallhydriden. Auch die Vergiftung, insbesondere durch Schwefelverbindungen, sind bei heterogenen Katalysatoren des Öfteren zu beobachten.

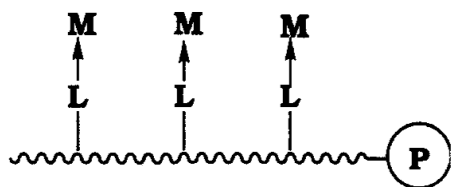
Durch geeignete Maßnahmen lassen sich viele Vorteile der einzelnen Systeme in einem neuen Katalysatortyp – dem *heterogenisierten Homogenkatalysator* – vereinen. Ein Ansatz hierfür ist die Immobilisierung klassischer Homogenkatalysatoren in Trägermaterialien. Dies kann einerseits durch Imprägnierung eines porösen Trägermaterials mit einer Lösung geschehen, welche eine geringe Flüchtigkeit aufweist, und den katalytisch aktiven metallorganischen Komplex enthält. Ein anderer Ansatz ist die kovalente Bindung des Komplexes über einen Liganden an eine funktionelle Gruppe auf der Trägersoberfläche. Auch eine Kombination beider Konzepte ist möglich. Die somit erhaltenen makroskopischen Festkörper lassen sich wie klassische heterogene Katalysatoren verwenden und zeigen dennoch die hohe Aktivität und Selektivität der homogenen Katalyse. Einige bekannte Konzepte sollen im Folgenden veranschaulicht werden.

---

### 2.3.3 Klassische Heterogenisierungskonzepte

---

#### Polymergeträgte Katalysatoren



**Abbildung 2.25:** Schematische Darstellung eines polymergeträgten Katalysators. L=Ligand; M=Metall; P=Polymerstrang.<sup>[105]</sup>

Eine Technik zur Verankerung eines Organometallkomplexes ist dessen Verknüpfung über einen Liganden, welcher kovalent an einen Polymerstrang gebunden ist (Abbildung 2.25). Dieses als *PSP*<sup>7</sup>-Katalysator bezeichneten Systeme wurden bereits 1976 von PITTMAN *et al.* in der Hydroformylierung von 1-Penten eingesetzt.<sup>[106]</sup> Hierbei wurde ein Rhodiumzentrum koordinativ an einem Styrol/Divenylbenzol-Polymer mit terminalen PPh<sub>2</sub>-Gruppen fixiert. Hiermit konnten bei der Hydroformylierung von 1-Penten höhere Ausbeuten an *n*-Hexanal erzielt werden als mit vergleichbaren homogenen Systemen. Auch KALCK *et al.* nutzten ein ähnliches Polymer

---

<sup>7</sup> *polymer supported phase* - polymergeträgte Phase

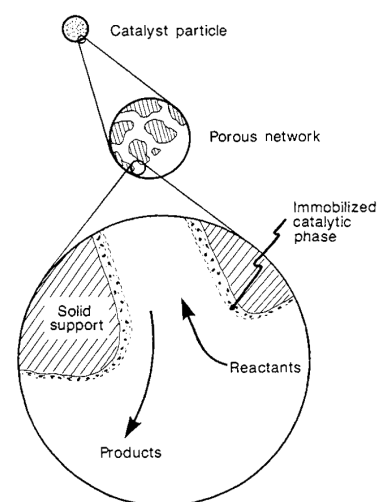
um einen binuklearen Rhodiumkomplex zu fixieren, und erreichten damit ebenfalls höhere *n*-/*iso*-Selektivitäten.<sup>[107]</sup> Vorangetrieben von FARRELL *et al.* und der Gruppe um VAN LEEUWEN wurden viele weitere Hydroformylierungskatalysatoren durch Polysiloxane oder Co-Polymere heterogenisiert und hinsichtlich diverser Eigenschaften untersucht.<sup>[108]</sup> Auch die Gruppen um DE MUNCK und JONGSMA untersuchten diese Katalysatorklasse bei der Hydroformylierung eingehend und zeigten, dass diese durchaus selektiven und aktiven PSP-Katalysatoren vergleichbare Resultate wie die rein homogenen Systeme lieferten.<sup>[109–111]</sup>

Nachteile dieser Katalysatoren sind allerdings ihre erhöhte Neigung zum Austrag von Edelmetall. Dieses Katalysatorleaching nimmt zu, je stärker das umgebende Fluid den Komplex binden kann. Auch gegenüber höheren Temperaturen haben sich diese Art von Katalysatoren als zu labil erwiesen. Daher haben PSP-Katalysatoren bis heute noch keine relevante technische Anwendung ermöglicht und stehen heutzutage nicht mehr im Vordergrund.

### Katalysatoren mit geträgerter Flüssigphase

Schon zu Beginn der Entwicklung der Hydroformylierung wurde versucht, Lösungen von katalytisch aktivem Material in porösen Partikeln zu fixieren. Bei Studien in den 60er Jahren von ACRES *et al.* und RONY *et al.* wurde die prinzipielle Machbarkeit und die Durchführung der Reaktion in Festbetten experimentell bestätigt.<sup>[113–115]</sup> Hierbei wurden sogenannte SLP<sup>8</sup>-Katalysatoren eingesetzt, bei denen ein Rhodium-Triphenylphosphan-Komplex mittels eines schwer flüchtigen Lösemittels im Porensystem fixiert wurde. Hierfür verwendeten RONY *et al.* den Weichmacher Butylbenzylphthalat.

In den 80er Jahren wurde dieser Katalysatortyp intensiv von HOJTKJAER *et al.* und SCHOLTEN *et al.* studiert.<sup>[109,116–122]</sup> Auf Kieselgel oder Aluminiumoxid geträgert, wurden mit Hydridocarbonyltris(triphenylphosphine)rhodium(I) hohe Aktivitäten und Selektivitäten bei der Hydroformylierung von Ethen und Propen erzielt. Als Lösemittel eigneten sich Substanzen wie Biphenyl, Tributtersäureglycerinester, Tetraethylenglycol, Polyethylenglycol oder Triphenylphosphat. Mit Siedepunkten von meist über 300 °C waren sie schwer flüchtig genug, um das System stabil zu halten. Als Phase bot sich auch die direkte Verwendung von Triphenylphosphan an, welches unter Reaktionsbedingungen flüssig vorliegt. Somit erfüllte es eine Doppelfunktion als effizientes Lösemittel und Ligand zugleich. Durch den Überschuss an Ligand konnten hohe Selektivitäten zum linearen Aldehyd sowie eine geringe Hydrieraktivität erreicht werden. Eine zu große Beladung des Trägers führte jedoch aufgrund von Transportlimitierungen zu einer Abnahme der Aktivität. Das Optimum wurden in Studien von BELLER *et al.* bei einer Beladung von 0,6 g Triphenylphosphan pro Gramm SiO<sub>2</sub> erhalten.<sup>[105]</sup> Auch die Dimerisierung organometallischer Spezies wurde durch den Ligandenüber-



**Abbildung 2.26:** Schematische Darstellung eines SLP-Katalysators.<sup>[112]</sup>

<sup>8</sup> supported liquid phase - geträgerte Flüssigphase

---

schuss unterdrückt und die Stabilität nochmals erhöht. DE MUNCK *et al.* erreichte mit diesem System Laufzeiten von über 250 Stunden, GERRITSEN *et al.* sogar beachtliche 800 Stunden ohne nennenswerte Katalysatordesaktivierung.<sup>[109,117]</sup>

Ein generelles Problem dieser Katalysatoren ist die Beschränkung auf Gasphasenreaktionen. Im Kontakt mit flüssigen organischen Substraten wird aufgrund der gegenseitigen Löslichkeiten der Lösemittelfilm allmählich vom Träger herunter gewaschen. Dies führt einerseits zum Leaching von Edelmetall, und andererseits zu Agglomerationen von Edelmetallkomplexen was eine rasche Desaktivierung zur Folge hat. Ein Ansatz dieses Problem zu lösen besteht im Einsatz von Wasser als Lösemittel für den Organometallkomplex. Da eine solche wässrige Phase nicht oder nur sehr schlecht mit Alkenen mischbar ist, kann hierdurch der Austrag des Lösemittelfilmes aus dem Partikel unterdrückt und die Stabilität des Katalysators erhöht werden. Eine Immobilisierung dieser wässrigen Phase durch Imprägnierung eines hydrophilen Partikels ist daher die Grundlage der sogenannten *SAP*<sup>9</sup>-Katalysatoren.

ARHANCET *et al.* berichteten im Jahre 1989 erstmals von diesem neuen Katalysatortyp.<sup>[112]</sup> Hiermit wurde bei der Hydroformylierung von Oleylalkohol bei typischen Reaktionsbedingungen von 100 °C und 50 bar eine Aldehydausbeute von 96,6 % erzielt. Dieses Modellsubstrat hatte den Vorteil, dass weder es selbst, noch die daraus entstehenden Produkte in Wasser löslich sind. Um die Wasserlöslichkeit der Organometallspezies zu gewährleisten, aber auch um Leaching des  $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$  Komplexes zu verhindern, wurde das aus dem *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahren bereits bekannte trisulfonierte Triphenylphosphan **13** gewählt. Die beobachtete hohe Aktivität wurde auf die große Austauschfläche zwischen wässriger und organischer Phase zurückgeführt, da die Reaktion als Grenzflächenreaktion angenommen wurde. Jedoch ist der Gehalt an Wasser im Partikel eine entscheidende Größe des Systems, da durch sie die Mobilität bzw. Diffusion der Rhodiumkomplexe entscheidend beeinflusst wird. Als optimal wurden von ARHANCET *et al.* ein Wassergehalt von 8–9 Gew.% erachtet. Interessanterweise wurde weder Austrag von Rhodium nachgewiesen, noch eine Abnahme der katalytischen Aktivität nach mehreren Recyclingversuchen festgestellt.

In den folgenden Jahren wurden *SAP*-Katalysatoren neben der Hydroformylierung bei viele weiteren Reaktionstypen studiert, wie Hydrierungen oder der Wacker-Oxidation von Alkenen.<sup>[123–126]</sup> Da dieses System wie auch die o.g. wässrigen Systeme keine Phosphitliganden zulassen hat sich in den letzten Jahren eine weitere Flüssigphase etabliert, welche aus den Erkenntnissen der *SAP*- und *SLP*-Katalysatoren hervorgegangen ist. Da diese Katalysatorklasse als Grundlage für diese Arbeit eingesetzt wurde, soll diese im folgenden Kapitel näher erläutert werden.

---

<sup>9</sup> *supported aqueous phase* - geträgerte wässrige Phase



## 2.4 SILP-Katalysatoren

Einen zu den oben aufgezeigten Einsatzmöglichkeiten katalytischer IL-Systeme gänzlich anderen Ansatz verfolgt das Konzept der in dieser Arbeit eingesetzten *SILP*-Katalysatoren. Hierbei wird als katalytisch aktive Spezies im Gegensatz zu den *SCILL*-Katalysatoren kein Metall-/Träger-System, sondern ein homogener Katalysator verwendet. Bei diesem handelt es sich meist um ligandierte Organometallkomplexe wie sie aus klassischen C-C-Verknüpfungsreaktionen wie Kreuzkupplungen, Hydroformylierungen, oder Alkenmetathesen bekannt sind. Die Ionische Flüssigkeit erfüllt hierbei eine Doppelfunktion, indem sie einerseits eine Lösemittelphase bereitstellt, und andererseits den Organometallkomplex in einem heterogenen Trägersystem fixiert. Somit erhält man einen sogenannten *heterogenisierten Homogenkatalysator*, welcher die Vorteile von homogener und heterogener Katalyse vereint und den Einsatz in anderen Reaktorkonzepten wie Festbetten oder Rohrbündeln ermöglicht.

### 2.4.1 Aufbau und Zusammensetzung

Die Basis eines *SILP*-Katalysators ist üblicherweise ein anorganischer Festkörper mit großer spezifischer Oberfläche. Hierfür eignen sich besonders oxidische Trägermaterialien wie hoch poröses Kieselgel, Aluminiumoxid, Titanoxid oder Lanthanoxid. Aber auch Aktivkohlen können als Grundgerüst eines *SILP*-Katalysators fungieren. Dies ist insbesondere beim Katalysatorrecycling interessant, da in diesen Fällen das Edelmetall aus desaktivierten Katalysatoren sehr einfach durch Verbrennung des Kohlenstoffs und der Reste an organischen Verbindungen zugänglich ist.

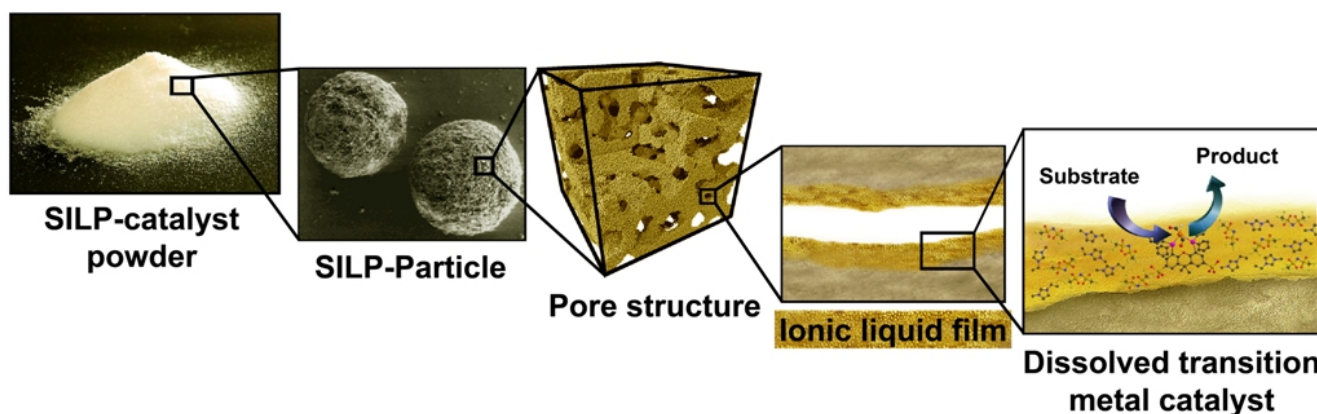


Abbildung 2.27: Prinzipieller Aufbau eines *SILP*-Katalysators in verschiedenen Längenskalen.<sup>[127]</sup>

Das Porensystem des *SILP*-Katalysators ist mit einer Ionischen Flüssigkeit gefüllt, welche die Trägeroberfläche benetzt und im Idealfall vollständig als dünner Film vorliegt. In diesem ist nun die katalytisch aktive Spezies homogen gelöst und wird durch die Ionische Flüssigkeit im *SILP*-Partikel immobilisiert. Makroskopisch betrachtet liegen *SILP*-Katalysatoren als festes und rieselfähiges Pulver vor. Durch die hohe spezifische Oberfläche des Materials und die Verteilung des IL als Film ist ein guter Stoffübergang vom Gas in die Flüssigkeit gewährleistet und vorliegende Moleküle können durch Porendiffusion und dem

---

Ein- und Austritt in die Ionische Flüssigkeit an das katalytisch aktive Zentrum gelangen und somit an der Reaktion teilnehmen. Aufgrund des vernachlässigbar niedrigen Dampfdruckes der IL und der starken polaren Wechselwirkungen mit der Trägeroberfläche verbleibt die Ionische Flüssigkeit näherungsweise vollständig in den Poren und kann dem *SILP*-Partikel nur durch Auswaschen mit Lösemittel oder kondensierten Edukten bzw. Produkten entzogen werden. Der prinzipielle Aufbau eines *SILP*-Katalysators ist in Abbildung 2.27 dargestellt.

---

#### 2.4.2 Filmbildung und Stofftransport

---

Um an der Reaktion teilzunehmen, müssen Eduktmoleküle neben dem Transport durch die laminare Grenzschicht des Partikels und das Porensystem noch einen weiteren Gas-/Flüssig-Stoffübergang in die IL-Phase überwinden. Je nach Wahl der IL sind hierbei die Löslichkeiten für verschiedene Eduktmoleküle unterschiedlich groß. Weiterhin stehen auch die Produkte in einem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Ionischer Flüssigkeit und Gasphase. Somit kann durch gezielte Einstellung der Löslicheitseigenschaften der IL die katalytische Aktivität und die Selektivität des Katalysators auf den jeweiligen Anwendungsfall hin optimiert werden.

---

#### 2.4.3 Historische Entwicklung und Anwendungen

---

##### Anfänge in der Flüssigphasenkatalyse

Erste wissenschaftliche Aufmerksamkeit fanden *SILP*-Katalysatoren im Jahre 2002 durch Arbeiten von MEHNERT *et al.*, welche erstmals einen aktiven Rhodiumkomplex mittels Ionischer Flüssigkeit auf einem Kieselgelträger fixierten.<sup>[128]</sup> Hierzu wurden Butyl-Triethoxysilylpropylimidazolium-Kationen kovalent an die Silanolgruppen des Trägermaterials gebunden um eine Basis für die Filmbildung mittels [BMIM][BF<sub>4</sub>] oder [BMIM][PF<sub>6</sub>] und den darin gelösten Katalysator HRh(CO)(tppti)<sub>3</sub> bereitzustellen. Die hiermit durchgeführten Beispielreaktionen der Hydroformylierung von 1-Hexen zu Heptenal in Lösung zeigten im Vergleich zur klassischen Zweiphasenhydroformylierung (Org./Wasser, tppts) eine vielfach höhere Aktivität bei vergleichbaren *n*-/*iso*-Selektivitäten von 71 %. Dies wurde auf die höhere Phasengrenzfläche und einen hierdurch verbesserten Stoffübergang zurückgeführt. Bei höheren Aldehydkonzentrationen wurde jedoch ein merklicher Rhodiumaustrag beobachtet, da die IL in ihnen löslich war. Daher war der Einsatz dieses Systems auf niedrige Aldehydkonzentrationen beschränkt.

Diese Aktivitätssteigerung von *SILP*-Systemen gegenüber der Zweiphasenkatalyse wurde 2005 von YANG *et al.* für ein ähnliches System bestätigt.<sup>[129]</sup> Auch hier wurde mittels *SILP*-Katalysatoren basierend auf [BMIM][BF<sub>4</sub>], [BMIM][PF<sub>6</sub>] oder TMGL<sup>10</sup> die Aktivität der Hydroformylierung von 1-Hexen durch Vergrößerung der Phasengrenzfläche gesteigert. Der Einsatz des mesoporösen Zeolithen MCM-41 zeigte hierbei gegenüber Kieselgelträgern eine zusätzliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

---

<sup>10</sup> 1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumlactat



---

Neben oben gezeigten Beispielen in der Hydroformylierung ist die Eignung von *SILP*-Katalysatoren auch in der Alkenmetathese, bei FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungen oder bei MIZOROKI-HECK-Reaktionen bestätigt worden.<sup>[130–132]</sup> Für zusätzliche Anwendungsbeispiele in der Flüssigphase sei auf weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[133,134]</sup>

## Erprobung in Gasphasenreaktionen

Da *SILP*-Katalysatoren makroskopisch wie feste Heterogenkatalysatoren gehandhabt werden können, liegt deren Anwendung in kontinuierlich betriebenen Gasphasenreaktionen auf der Hand. In ein Festbett oder Rohr eingebaut, kann man hierdurch das Trennproblem von Katalysator und Lösemittel elegant lösen. Dies wurde in der Vergangenheit schon mehrfach mit verschiedensten Ansätzen, Flüssigkeiten auf Trägermaterialien zu fixieren, versucht (siehe Kapitel 2.3.3). Eine zufriedenstellende Stabilität der Katalysatoren konnte jedoch nie erreicht werden, da im Gegensatz zu Ionischen Flüssigkeiten bei keinem Lösemittel der Austrag durch Verdampfung in die Gasphase gänzlich verhindert werden konnte. Dies führte in der Regel zum Austrag katalytisch aktiven Materials und somit zu einer raschen Desaktivierung des Katalysators. Somit stellen *SILP*-Katalysatoren die logische Weiterentwicklung zur Lösung dieses Problems dar. Auch die Desaktivierung aufgrund heraus gelöster Ionischer Flüssigkeit oder Edelmetall wird durch diese Fahrweise effektiv reduziert. Dies wurde in den letzten Jahren mehrfach in vielen Langzeitstudien nachgewiesen.<sup>[135]</sup> Hierbei wurden unter anderem auch technische Raffinate verwendet, um einen möglichst prozessnahen Anwendungsfall zu erforschen. Somit kann ein *SILP*-Katalysator in einem Reaktor deutlich längere Standzeiten erreichen und bis zur Desaktivierung in der Schüttung verbleiben.

Im Jahre 2003 wurde die Anwendung von *SILP*-Katalysatoren in kontinuierlichen Gasphasenreaktionen erstmals experimentell untersucht. Die Gruppen um FEHRMANN und WASSERSCHIED lieferten hierbei grundlegende Pionierarbeit. Hauptanwendungsgebiet war hierbei vor allem die Hydroformylierung von kurzkettigen Alkenen wie Propen, 1-Octen oder 1-Buten.<sup>[8–12]</sup> Letztere wird aufgrund der Thematik dieser Arbeit in Kapitel 2.4.4 gesondert erläutert. Die vielversprechenden Ergebnisse dieser Gruppen veranlassten andere Wissenschaftler nun industriell relevante Prozesse explizit auf die Übertragbarkeit in die Gasphase zu untersuchen. Die Vorteile der einfachen Katalysatorabtrennung, verbunden mit einem hoch aktiven und durch die Ionische Flüssigkeit flexibel auf die Bedürfnisse anpassbaren katalytischen System stellen einen attraktiven wirtschaftlichen Anreiz dar. So wurde 2006 von RIISAGER *et al.* die mit der Hydroformylierung prozesstechnisch verwandte Methanolcarbonylierung erfolgreich mittels *SILP*-Katalysatoren durchgeführt.<sup>[136]</sup> Der im hierfür großtechnisch angewandten *Monsanto*-Prozess verwendete anionische Flüssigphasenkatalysator  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  wurde mittels [BMIM]-Kationen in einer geträgerten IL-Phase fixiert. Auch wenn die Ausbeuten an Essigsäure nur bei Drücken von 10 bar dem industriellen Prozess nahe kamen, konnte mittels IR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, dass die katalytisch aktive Spezies gebildet wird und die Effektivität des eingesetzten Edelmetalls hierdurch deutlich gesteigert werden konnte, was demnach zu deutlich geringeren Reaktorgrößen führt.

Auch am Beispiel der Wassergas-Shift-Reaktion konnten Flüssigreaktionen erfolgreich durch Einsatz eines *SILP*-Katalysators in die Gasphase transferiert werden. So testeten WERNER *et al.* eine Reihe von vielversprechenden Edelmetallkomplexen mit verschiedenen Liganden in einem Festbett hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften für diese Reaktion bei Temperaturen zwischen 120 und 160 °C und Atmosphärendruck. Bei den hierbei eingesetzten *SILP*-Katalysatoren basierend auf Kieselgel mit [BM-MIM][OTf] als Ionischer Flüssigkeit zeigte sich, dass Ruthenium trotz geringer Aktivität und kurzer Stabilität das Metall der Wahl ist.<sup>[137]</sup>

---

#### 2.4.4 Anwendung in der Gasphasenhydroformylierung

---

Die ersten wissenschaftlichen Publikationen zu Hydroformylierungsreaktionen in der Gasphase mittels *SILP*-Katalysatoren sind die 2003 von RIISAGER *et al.* veröffentlichten Arbeiten.<sup>[8]</sup> Hierbei wurde Propen kontinuierlich in einem Festbett bestehend aus einem *SILP*-Katalysator auf Basis von Kieselgel mittels Synthesegas unter 120 °C und 5 bar hydroformyliert. Zur Komplexierung des Rhodiums in der IL-Phase aus [BMIM][PF<sub>6</sub>] wurden die geladenen Monophosphanliganden [PGPP][PF<sub>6</sub>]<sup>[11]</sup> und NORBOS-Cs<sub>3</sub><sup>[12]</sup> eingesetzt, der sich bereits sowohl in der Zweiphasenkatalyse als auch als *SAP*-Katalysator als ein aktiver Hydroformylierungskatalysator für Propen erwiesen hat.<sup>[13,14]</sup> Es zeigte sich, dass der NORBOS-Cs<sub>3</sub>-Ligand der etwas aktivere und bei höheren Ligand/Rhodium-Verhältnissen auch selektivere Ligand ist. Die maximal erzielten TOFs betrugen 88,4 h<sup>-1</sup> bei einem Porenfüllgrad von  $\alpha=5\%$  und einem Ligand/Rhodium-Verhältnis von 11,3. Maximale *n*-/*iso*-Selektivitäten von 72,2 % wurden bei gleichem Porenfüllgrad und etwa doppelt so hohem Ligandenüberschuss beobachtet.

Darauf aufbauend untersuchten RIISAGER *et al.* kurze Zeit später ein ähnliches System zur Hydroformylierung von Propen unter Verwendung des bereits bekannten Sulfoxantphos Liganden bei 100 °C und 10 bar.<sup>[9]</sup> Beim eingesetzten Katalysator handelte es sich um ein 0,2 gew.%iges Rh-Sulfoxantphos System mit den Ionischen Flüssigkeiten [BMIM][PF<sub>6</sub>] bzw. [BMIM][O<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], geträgert auf einem porösen Kieselgel. Mit TOFs von 37 h<sup>-1</sup> waren die Katalysatoren mäßig aktiv, zeigten jedoch *n*-/*iso*-Selektivitäten bis zu 96 %, wobei dies nur bei hohen Ligand/Rhodium-Verhältnissen von 10 bis 20 der Fall war. Bei Verhältnissen von etwa 2,5 waren die *n*-/*iso*-Selektivitäten mit 65 % kaum signifikant. Eine Erhöhung der IL-Menge führte hierbei zu einer Abnahme der Aktivität, wogegen bei den höheren Ligand/Rh-Verhältnissen diese Tendenz sehr viel geringer ausgeprägt war. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass die Rh-Ligand-Spezies bei Vorhandensein von geringen Mengen an Ligand an diesem verarmt auf der Trägeroberfläche gebunden ist und somit eine Erhöhung der IL-Menge einen merkbaren Stofftransportwiderstand darstellt. Im höheren Überschuss an Ligand wird das Rh-Zentrum dagegen effektiv komplexiert und in der IL-Phase verteilt. Interessanterweise wurde auch ein IL-freies System getestet, welches die Aktivität der IL-haltigen Katalysatoren sogar noch etwas übersteigt, was auch mit oben erwähnten Stofftransporteffekten erklärt werden kann. Die dabei unveränderten *n*-/*iso*-Selektivitäten bestätigen, dass die Ionische Flüssigkeit tatsächlich nur als Lösemittel fungiert und die Selektivitäten den Liganden und deren Koordination am Zentralatom zuzuschreiben sind.

---

<sup>11</sup> Bis(m-phenylguanidinium)phenylphosphanhexafluorophosphat

<sup>12</sup> Tri-cäsium-3,4-dimethyl-2,5,6-tris(p-sulfonatophenyl)-1-phosphanorbornadien

---

Beim Einsatz von unbehandeltem Kieselgel als Trägermaterial zeigte sich stets eine rasche Desaktivierung der *SILP*-Katalysatoren innerhalb weniger Stunden. Hierzu wurde in weiteren Arbeiten von RIISAGER gezielt der Einfluss der Silanolgruppen auf der Oberfläche untersucht.<sup>[10,11]</sup> Diese funktionellen Gruppen wurden als saure Zentren ursächlich für die Desaktivierung ausgemacht. Eine Reduktion dieser Gruppen durch Kalzinieren des Trägers verminderte diesen Effekt deutlich, wodurch die Langzeitstabilität auf 60 Stunden erhöht werden konnte. Durch die Vorbehandlung änderte sich die Aktivität und Selektivität nicht. In Folge dessen wurden zum Erhalt eines langzeitstabilen und definierten Katalysatorsystems die in dieser Arbeit verwendeten *SILP*-Katalysatoren mit kalziniertem Kieselgel synthetisiert.

In den folgenden Jahren wurde der Fokus der *SILP*-katalysierten Hydroformylierung mehr in Richtung alternativer Edukte und ihrer technischen Anwendbarkeit verschoben. So wurde von HAUMANN *et al.* ab 2007 der Einsatz von 1-Buten als Edukt gezielt untersucht und das *SILP*-System, basierend auf dem bekannten Sulfoxantphos System mit [BMIM][O<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] als Ionische Flüssigkeit.<sup>[138]</sup> Auch mit diesem Edukt konnten hervorragende *n*-/*iso*-Selektivitäten von bis zu 99,9 % bei kleinen Umsätzen und hohe TOFs von 647 s<sup>-1</sup> bei 97,6 % Selektivität erreicht werden. Die gute Eignung von C<sub>4</sub>-Alkenen wurde anschließend in mehreren Arbeiten weiter hinsichtlich Langzeitstabilitäten und kinetischen Aspekten hin untersucht.<sup>[139]</sup> Auf Basis dieser vielversprechenden Ergebnisse rückte ab 2011 auch die Anwendung von technischen Raffinaten für die *SILP*-katalysierte Hydroformylierung in den Vordergrund.<sup>[62,140,141]</sup> Durch den Einsatz des hierbei eingesetzten neuen Benzpinakolliganden **32** konnten bei erhöhten Temperaturen von 120 °C sehr hohe TOFs von 3600 s<sup>-1</sup> erreicht werden. Bei der Hydroformylierung unter gemäßigten Bedingungen konnte trotz Gegenwart von etwa 43 % Isobuten und 16 % 2-Butenen eine hervorragende Selektivität von 99,5 % zum linearen Aldehyd erreicht werden. Somit bewies der Benzpinakolligand **32** eine bisher unerreichte Katalyseleistung und demonstrierte die Eignung des Systems in technischen industriellen Anwendungsfällen.

---

## 2.5 Kinetik der Hydroformylierung

---

### 2.5.1 Formalkinetische Ansätze

---

#### Hydroformylierung in homogener Flüssigphase

Formalkinetische Beschreibungen der Flüssigphasenhydroformylierung beschreiben die Bruttoreaktionsraten, ohne Betrachtung der intrinsischen molekularen Vorgänge am eigentlichen katalytischen Zentrum. Zur Quantifizierung der Reaktionsgeschwindigkeiten werden daher einfache mathematische Beziehungen verwendet, in welche die Reaktion beeinflussenden Bedingungen in empirischer Art und Weise eingehen – üblicherweise als Potenz aktivitätsabhängiger Größen. Diese Größen sind je nach System und Reaktionsbedingungen Partialdrücke oder Konzentrationen, wobei erstgenannte ungeachtet ihrer Löslichkeiten für Permanentgase und letztere in der homogenen Flüssigphase für Edukte und Katalysator verwendet werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten hat sich ein ARRHENIUS-Ansatz etabliert. Ein solcher formalkinetischer Ansatz stellt beispielsweise Gleichung 2.1 dar.

$$r = k_0 \cdot \exp[-E_A/(RT)] \cdot c_{\text{Kat}}^{n_{\text{Kat}}} \cdot c_{\text{Alken}}^{n_{\text{Alken}}} \cdot p_{\text{H}_2}^{n_{\text{H}_2}} \cdot p_{\text{CO}}^{n_{\text{CO}}} \quad (2.1)$$

Erstmals wurde 1980 von CAVALIERI D'ORO *et al.* ein kinetischer Ansatz für die Hydroformylierung von Propen formuliert.<sup>[142]</sup> Dieses in Gleichung 2.2 aufgeführte Modell basierte auf einem wasserstoffunabhängigen einfachen Potenzenansatz mit negativem Kohlenstoffmonoxid-Einfluss. Einen weiteren kinetischen Ansatz zur Beschreibung einer Hydroformylierungsreaktion in der Flüssigphase beschreiben ROYO *et al.* in ihren 1982 veröffentlichten Studien. Die hierbei untersuchte Reaktion von 1-Hepten zu *n*-Octanal und seinem Isomeren wurde in einem Temperaturfenster von 40–100 °C und Gesamtdrücken zwischen 14–80 bar in einem [Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub>/tpp-System in Dimethylcarbonat als Lösemittel durchgeführt. Die neben Temperatur- und Lösemittelvariationen durchgeführten kinetischen Studien bei verschiedener Gaszusammensetzung lieferten einen ersten formalkinetischen Ansatz nach Gleichung 2.3.

$$\text{HF-Cavalieri-d'Oro :} \quad r_{\text{m, hf}} = k' \cdot p_{\text{CO}}^{-0,1} \cdot c_{\text{Alken}}^{0,6} \quad (2.2)$$

$$\text{HF-Royo :} \quad r_{\text{hf}} = k' c_{\text{Kat}}^{0,25} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} \cdot p_{\text{CO}}^{-0,5} \cdot c_{\text{Alken}}^{0,5} \quad (2.3)$$

$$\text{HF-Yang :} \quad r_{\text{hf}} = k' c_{\text{Kat}}^{0,99} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,25} \cdot p_{\text{CO}}^{-0,64} \cdot c_{\text{Alken}}^{-0,98} \quad (2.4)$$

Ein weiteres formalkinetisches Modell liefern YANG *et al.* in ihren im Jahre 2002 veröffentlichten Arbeiten zur orthogonalen Versuchsplanung an einem weiteren zweiphasigen TPPTS-basierten System.<sup>[143]</sup> Als Modellreaktion diente hierbei die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Propen in wässriger Phase bei 90–110 °C und 26–36 bar Gesamtdruck im Batchautoklaven. Auch hierbei konnten die

bekannten Trends des positiven Wasserstoffeinflusses und der hemmenden Wirkung von Kohlenstoffmonoxid beobachtet werden und wurden mit einem Potenzansatz analog zu Gleichung 2.3 beschrieben.

## Formalkinetik an heterogenen Katalysatoren

In Gasphasenreaktionen verlagert sich die flüssig-fest-Phasengrenze von der Bulkphase in die Porenstruktur des Katalysatorpartikels. Da die darin gelösten Stoffe analytisch kaum zugänglich sind, hat es sich etabliert für eine solche Reaktionsführung die Gasphasenpartialdrücke als Aktivitätsmaß zu verwenden. Da unter Ausschluss von Stofftransportlimitierungen im Falle eines Löslichkeitsverhaltens nach HENRY die Konzentrationen proportional zu den Partialdrücken sind beeinflusst dies die Reaktionsordnung in einem Potenzansatz nicht, sondern geht als Faktor in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ein. Gleichung 2.5 zeigt den im Folgenden verwendeten formalkinetischen Ansatz zur Beschreibung von Hydroformylierungsreaktionen in der Gasphase.

$$r_{\text{m, hf}} = k_0 \cdot p_{\text{H}_2}^a \cdot p_{\text{CO}}^b \cdot p_{\text{Alken}}^c \cdot \exp[-E_A/(RT)] \quad (2.5)$$

Die ersten gezielten Untersuchungen von *SILP*-katalysierten Hydroformylierungen hinsichtlich kinetischen Aspekten stellen die 2005 von RIISAGER veröffentlichten Arbeiten dar.<sup>[135]</sup> Hierbei wurde ein Rhodium-Sulfoxantphos-basierter *SILP*-Katalysator mit [BMIM][O<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>] als Ionische Flüssigkeit für die kontinuierliche Gasphasenhydroformylierung von Propen in einem Festbett eingesetzt. Variationen des Propenpartialdruckes bei 10 bar Gesamtdruck zeigten im Temperaturbereich von 65–130 °C eine Reaktionsordnung von Eins. Unter Konstanthaltung des Propen- und Wasserstoffdruckes wurde bei verschiedenen Gesamtdrücken von 10–30 bar die Zusammensetzung des Synthesegases mit H<sub>2</sub>:CO-Verhältnissen von 0,25–2 variiert. Hieraus ermittelten RIISAGER *et al.* den in Tabelle 6.9 dargestellten formalkinetischen Ansatz mit den Reaktionsordnungen  $n_{\text{H}_2} = 0,4$  und  $n_{\text{CO}} = -0,4$ . Weiterhin lieferte die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit eine Aktivierungsenergie von 61,9 kJ mol<sup>-1</sup>.

In Studien zur Gasphasenhydroformylierung von 1-Buten untersuchten HAUMANN *et al.* 2007 gezielt den Einfluss einzelner Komponenten auf die Aktivität eines *SILP*-Systems.<sup>[138]</sup> Hierbei wurde unter anderem die Beladung an Rhodium im *SILP*-Partikel gezielt im Bereich von 0,3 bis 0,9 wt% variiert. Die bis zu einer Beladung von 0,3 wt% lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer konstanten TOF von etwa 260 h<sup>-1</sup> bestätigt den homogenen Charakter der aktiven Katalysatorspezies und schließt eine Clusterbildung aus. Erst bei höheren Beladungen von 0,9 wt% bricht die TOF ein, was mit zunehmendem Stofftransport erklärt werden kann. 1-Buten-Partialdruckvariationen zeigten eine Reaktionsordnung von etwa Eins, ohne die *n*-/*iso*-Selektivität von sehr hohen 98 % nennenswert zu beeinflussen. Aus Variationen der Partialdrücke von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid wurden Ordnungen von 0,5 und -0,1 ermittelt. Hierbei wurde von HAUMANN *et al.* die oxidative Addition von Wasserstoff als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Die ermittelten Parameter für den empirischen kinetischen Ansatz sind in Tabelle 6.9 im Anhang dargestellt.

---

## 2.5.2 Empirische und mechanistische Modelle

---

### Einphasige Flüssigphasen-Hydroformylierung

Ende der 80er Jahre kamen erste detaillierte Studien zur Herleitung detaillierterer kinetischer Ansätze auf. In grundlegenden Arbeiten um die Gruppen von DESHPANDE und CHAUDHARI wurde versucht aus den vielen zuvor gewonnenen mechanistischen Erkenntnissen eine bessere quantitative Beschreibung der Hydroformylierung für industrielle Anwendungen zu gewinnen als es mit bisher bekannten Potenzansätzen möglich war. So untersuchten DESHPANDE *et al.* im Jahre 1988 gezielt den Einfluss aller relevanten Einflussfaktoren auf die Hydroformylierung von 1-Hexen mit Wilkinson-Katalysator in der Flüssigphase und stellten eine Reihe von empirischen Modellen auf (Gleichungen 2.6–2.12).<sup>[144]</sup>

---

$$\text{HF-Deshpande1 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2} c_{CO} c_{Kat} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO})^{2,5} (1 + K_D c_{Alken})^{2,1}} \quad (2.6)$$

$$\text{HF-Deshpande2 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2} c_{CO} c_{Kat} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO})^3 (1 + K_D c_{Alken})^2} \quad (2.7)$$

$$\text{HF-Deshpande3 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2} c_{CO} c_{Kat} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO})^3 (1 + (K_D c_{Alken})^{0,5})^3} \quad (2.8)$$

$$\text{HF-Deshpande4 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2} c_{CO} c_{Kat} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO})^3 (1 + (K_D c_{Alken})^{0,5})^4} \quad (2.9)$$

$$\text{HF-Deshpande5 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2} c_{Kat} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO} + K_D c_{Alken})^2} \quad (2.10)$$

$$\text{HF-Deshpande6 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2} c_{CO} c_{Kat} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO} + K_D c_{Alken})^m} \quad (2.11)$$

$$\text{HF-Deshpande7 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2} c_{CO} c_{Kat} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO})^m (1 + K_D c_{Alken})^n} \quad (2.12)$$

---

Nach ähnlichem Prinzip gingen 1993 auch DIVEKAR *et al.* vor, die das von DESHPANDE genutzte Reaktionssystem auf die Hydroformylierung von 1-Decen anwendeten. Die bei milden Reaktionsbedingungen von 50–70 °C und 27 bar ermittelten Abhängigkeiten der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wurden mit weiteren empirischen Modellen verglichen (Gleichungen 2.13–2.17), wobei das Modell **HF-Divekar1** die beste Übereinstimmung zeigte.

---


$$\text{HF-Divekar1 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2}^{1,5} c_{CO} c_{Kat}^{1,2} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO})^3 (1 + K_D c_{Alken})} \quad (2.13)$$

$$\text{HF-Divekar2 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2} c_{CO} c_{Kat}^{1,2} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO})^3 (1 + K_D c_{Alken})} \quad (2.14)$$

$$\text{HF-Divekar3 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2}^{1,5} c_{CO} c_{Kat}^{1,2} c_{Alken}}{(1 + \sqrt{K_B c_{CO}})^4 (1 + K_D c_{Alken})} \quad (2.15)$$

$$\text{HF-Divekar4 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2}^{1,5} c_{CO} c_{Kat}^{1,2} c_{Alken}}{(1 + K_B c_{CO})^2 (1 + K_D c_{Alken})} \quad (2.16)$$

$$\text{HF-Divekar5 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k c_{H_2}^{1,5} c_{CO} c_{Kat}^{1,2} c_{Alken}}{(1 + K_B (c_{CO})^2) (1 + K_D c_{Alken})} \quad (2.17)$$


---

Weiterhin ergänzten DIVEKAR *et al.* diese empirischen Modellgleichungen mit einem mechanistischen Ansatz. Hierbei wurde die Oxidative Addition von Wasserstoff als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angenommen und lieferte das in Gleichung 2.18 abgebildete kinetische Modell **HF-Divekar6**.

---

$$\text{HF-Divekar6 :} \quad r_{V, hf} = \frac{k K_1 K_2 c_{H_2} c_{CO} c_{Kat} c_{Alken}}{1 + K_2 c_{CO} + K_1 K_2 c_{CO} c_{Alken} + K_1 K_2 K_3 c_{CO}^2 c_{Alken} + K_1 K_2 K_3 K_4 c_{CO}^3 c_{Alken}} \quad (2.18)$$


---

In Betracht der fortschreitenden Ligandenentwicklung in der Hydroformylierung wurde 1995 erstmals ein Rhodium-Phosphit-System auf mechanistische und kinetische Aspekte hin untersucht. VAN ROOY *et al.* setzten hierbei unter anderem 1-Octen in der Flüssigphase bei 40–100 °C und 5–60 bar unter Verwendung von Tris(2-tert-butyl-4-methylphenyl)phosphit als Liganden um.<sup>[53]</sup> Begleitet von spektroskopischen Messungen der Intermediate konnten die beobachteten Trends der Abhängigkeiten vom Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidpartialdruck mechanistisch erklärt werden. Auch die Selektivität zwischen Hydroformylierung und Isomerisierung konnte auf den Effekt von CO bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen zurückgeführt werden. Neben der Erkenntnis, dass dieser Ligand eine sehr hohe Aktivität zeigte, konnte auch hier die Reaktion von Wasserstoff mit der Rhodium-Acylspezies als geschwindigkeitsbestimmend identifiziert werden. VAN ROOY *et al.* leiten unter einigen Gleichgewichtsannahmen den Mechanismus nach Gleichung 2.19 her, der die Unabhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

von der Alkenkonzentration widerspiegelt. Im Falle einer geschwindigkeitsbestimmenden Addition des Alkens am Zentralatom, wird ein weiterer, wasserstoffunabhängiger mechanistischer Ansatz erhalten (Gleichung 2.20).

---


$$\text{HF-vanRooy1 :} \quad r_{\text{V, hf}} = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{Kat}}}{1 + K c_{\text{CO}}} \quad (2.19)$$

$$\text{HF-vanRooy2 :} \quad r_{\text{V, hf}} = \frac{k' c_{\text{Kat}} c_{\text{CO}} c_{\text{Alken}}}{K_A + K_B c_{\text{Alken}} + K_C c_{\text{Alken}} c_{\text{CO}} + K_D c_{\text{CO}} + K_E c_{\text{CO}}^2} \quad (2.20)$$


---

Von weiteren mechanismusbasierten Ansätzen berichten KOEKEN *et al.* in ihren im Jahre 2011 veröffentlichten Studien. Hierbei wurde 1-Octen in überkritischem CO<sub>2</sub> hydroformyliert.<sup>[145]</sup> Unter Reaktionsbedingungen von 70 °C und Drücken bis zu 500 bar wurden Gaszusammensetzungen, Rhodium- und Ligandkonzentrationen variiert und verschiedene mechanistische Ansätze für die Hydroformylierung sowie einige Nebenreaktionen hergeleitet. Die für diese Arbeit relevanten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze sind in vereinfachter Form in den Gleichungen 2.21 und 2.22 dargestellt.

---


$$\text{HF-Koeken1 :} \quad r_{\text{V, hf}} = \frac{k' c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2}^{\beta} c_{\text{Alken}}}{(1 + K_1 c_{\text{CO}})^{\alpha} (1 + K_2 c_{\text{Alken}})^{\gamma}} \quad (2.21)$$

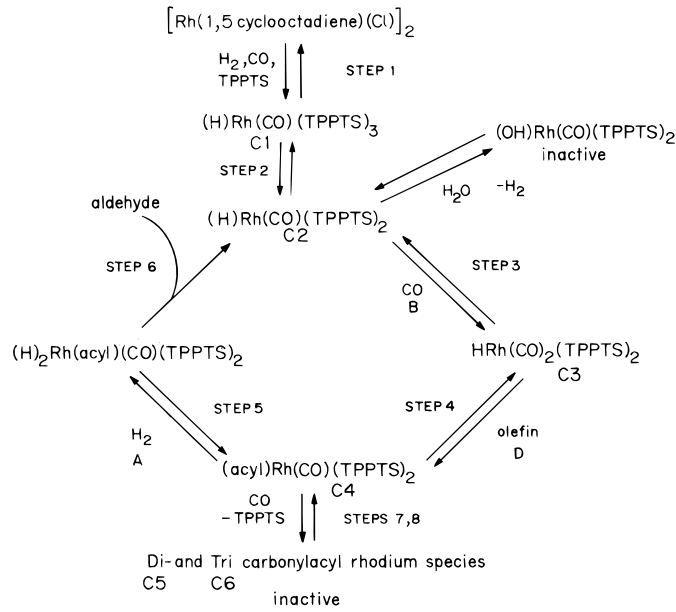
$$\text{HF-Koeken2 :} \quad r_{\text{V, hf}} = \frac{k' c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2}^{\beta} c_{\text{Alken}}^{\gamma}}{1 + K_1 c_{\text{CO}}^{\alpha}} \quad (2.22)$$


---

## Hydroformylierung im Zweiphasensystem

Die kinetische Modellierung der in einem wässrig-/organischen Zweiphasensystem war auch Gegenstand der Untersuchungen von DESHPANDE *et al.* So wurden 1996 für die Hydroformylierung von 1-Octen mit Rhodium-TPPTS Komplexen in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser mehrere semiempirische Modellansätze erstellt und hinsichtlich ihrer Beschreibbarkeit der Experimente verglichen.<sup>[146]</sup>





**Abbildung 2.28:** Mechanismus von DESHPANDE zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Alkenen.

$$\text{HF-Deshpande96-1 : } r_{V, hf} = \frac{kc_{H_2}c_{CO}c_{Kat}c_{Alken}}{(1 + K_Bc_{CO})^2} \quad (2.23)$$

$$\text{HF-Deshpande96-2 : } r_{V, hf} = \frac{kc_{H_2}c_{CO}c_{Kat}c_{Alken}}{(1 + K_Bc_{CO})^3} \quad (2.24)$$

$$\text{HF-Deshpande96-3 : } r_{V, hf} = \frac{kc_{H_2}c_{CO}c_{Kat}c_{Alken}}{(1 + K_Ac_{H_2})(1 + K_Bc_{CO})^2} \quad (2.25)$$

$$\text{HF-Deshpande96-4 : } r_{V, hf} = \frac{kc_{H_2}c_{CO}c_{Kat}c_{Alken}}{(1 + K_Ac_{H_2})(1 + K_Bc_{CO})^3} \quad (2.26)$$

$$\text{HF-Deshpande96-5 : } r_{V, hf} = \frac{kc_{H_2}c_{CO}c_{Kat}c_{Alken}}{(1 + K_Ac_{H_2} + K_Bc_{CO})} \quad (2.27)$$

$$\text{HF-Deshpande96-6 : } r_{V, hf} = \frac{kc_{H_2}c_{CO}c_{Kat}c_{Alken}}{(1 + K_Ac_{H_2} + K_Bc_{CO})^2} \quad (2.28)$$

$$\text{HF-Deshpande96-7 : } r_{V, hf} = \frac{kc_{H_2}c_{CO}c_{Kat}c_{Alken}}{(1 + K_Ac_{H_2})(1 + K_Bc_{CO})^2(1 + K_Dc_{Alken})} \quad (2.29)$$

Aus wissenschaftlichem Anspruch heraus war es jedoch wünschenswert, einen mechanismusbasierenden Ansatz zu finden. Die Autoren legten hierfür den katalytischen Zyklus in Abbildung 2.28 zugrunde und formulierten zwei weitere kinetische Modelle. Erster basiert auf der Annahme eines geschwindig-

keitsbestimmenden Schrittes in der Addition von Wasserstoff in die Rh-Acyl-Spezies, wohingegen für das zweite Modell die Alkenaddition als bestimmend betrachtet wird. Die hieraus resultierenden Modelle lauten:

---


$$\text{HF-Deshpande96-8 :} \quad r_{V, \text{hf}} = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{CO}} c_{\text{Kat}} c_{\text{Alken}}}{1 + K_A c_{\text{H}_2} + K_B c_{\text{H}_2} c_{\text{CO}} + K_C c_{\text{H}_2} c_{\text{CO}}^2} \quad (2.30)$$

$$\text{HF-Deshpande96-9 :} \quad r_{V, \text{hf}} = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{CO}} c_{\text{Kat}} c_{\text{Alken}}}{1 + K_1 c_{\text{CO}} + K_2 c_{\text{Alken}} c_{\text{CO}} + K_3 c_{\text{Alken}} c_{\text{CO}}^2 + K_4 c_{\text{Alken}} c_{\text{CO}}^3} \quad (2.31)$$


---

### Hydroformylierung an SAP-Katalysatoren

Im Jahre 2003 untersuchten JÁUREGUI-HAZA *et al.* die kinetischen Gegebenheiten in einem gas-flüssig-flüssig-fest Vierphasensystem.<sup>[147]</sup> Die Hydroformylierung von 1-Octen wurde mit SAP-Katalysatoren in einem Rührautoklaven unter milden Bedingungen von 5–10 bar und 80–100 °C durchgeführt. Der eingesetzte TPPTS-basierte katalytisch aktive Komplex wurde hier auf einem Kieselgelträger in wässriger Phase immobilisiert, während die organische Lösemittelphase aus einem Gemisch aus Toluol und 1-Octen bestand. Beim Trägermaterial handelte es sich um DS60 mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 439 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Aufbauend auf den Modellen von DESHPANDE stellte JÁUREGUI-HAZA ein modifiziertes, empirisch ermitteltes Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz (Gleichung 2.32) auf.<sup>[146]</sup> Mit diesem gelang es, die durchgeführten Experimente unter Verwendung der in Tabelle 2.3 aufgelisteten Parameter innerhalb einer Standardabweichung von unter 7 % zu beschreiben.

---


$$\text{HF-Jáuregui-Haza :} \quad r_{V, \text{hf}} = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{CO}} c_{\text{Kat}} c_{\text{Alken}}}{(1 + K_A c_{\text{H}_2})^l (1 + K_B c_{\text{CO}})^m (1 + K_D c_{\text{Alken}})^n} \quad (2.32)$$


---

In einem zwei Jahre späteren Bericht wandte JÁUREGUI-HAZA selbigen kinetischen Ansatz am gleichen Reaktionssystem erneut an, jedoch unter Verwendung des höher porösen Trägermaterials *Degussa 50*.<sup>[124]</sup> Im Gegensatz zum ersten Bericht wurde hierbei angenommen, dass die Reaktion im Porensystem abläuft. Die in diesem Fall beobachteten höheren Reaktionsgeschwindigkeiten sind mit der größeren Austauschfläche aufgrund der spezifischen BET-Oberfläche von 488 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> zu erklären.

**Tabelle 2.3:** Kinetische Parameter des Modells von JÁUREGUI-HAZA nach Gleichung 2.32 zur Beschreibung der Hydroformylierung von 1-Octen in der Flüssigphase.

Temp. [K]	Träger	$k$ [m <sup>9</sup> kmol <sup>-3</sup> s]	$K_A$ [m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> ]	$K_B$ [m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> ]	$K_C$ [m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> ]	Quelle
353	D60	60.5	38,0	35,6	0,192	[147]
363	D60	113,6	36,5	32,7	0,220	[147]
373	D60	221,3	36,0	34,0	0,207	[147]
353	DS50	80.83	49.66	36.09	0.21	[124]
363	DS50	149.32	41.25	32.90	0.24	[124]
373	DS50	295.70	31.53	36.65	0.23	[124]

## Hydroformylierung an *SILP*-Katalysatoren

Für die Beschreibung der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Propen an einem *SILP*-Katalysator<sup>13</sup> legten HANNA *et al.* den dissoziativen WILKINSON-Mechanismus nach Abbildung 2.29 zugrunde.<sup>[148]</sup> Die bei Versuchen unter 90 °C beobachteten Reaktionsordnungen lassen vermuten, dass es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entweder um die Alkenkoordination (r2) oder die Alkeninsertion in die Rh-H Bindung (r3) handelt. Letztere wurde auch von VAN LEEUWEN bei den Rh-Xantphos Spezies angenommen.<sup>[149]</sup> Auch quantenmechanische Studien bekräftigen diese These, zudem die Alkenaddition aufgrund weiterer Berechnungen als barrierefrei, d.h. ohne Übergangszustand angenommen wird.<sup>[150,151]</sup> Unter der Annahme, dass die Reaktionen 1 und 2 quasi-equilibriert vorliegen und r3 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, folgt das Geschwindigkeitsgesetz 2.33.

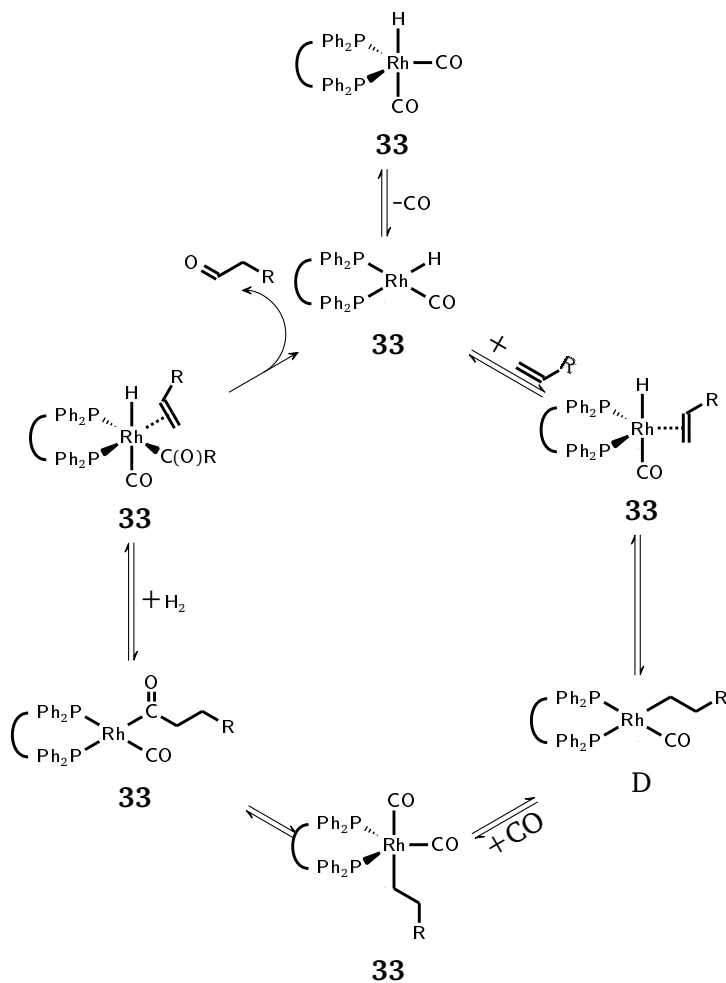
$$\text{HF-Hanna1 :} \quad r_{V, hf} = \frac{K_1 K_2 k_3 p_{\text{Alken}} [\text{Rh}]}{p_{\text{CO}} + K_1 + K_1 K_2 p_{\text{Alken}}} \quad (2.33)$$

$$\text{HF-Hanna2 :} \quad r_{V, hf} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 k_6 p_{\text{Alken}} p_{\text{H}_2} [\text{Rh}]}{1 + (K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5) p_{\text{Alken}}} \quad (2.34)$$

Bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C gehen die Reaktionsordnungen bezüglich Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid gegen Eins bzw. Null, was HANNA *et al.* mit einem Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes hin zur oxidativen Addition von Wasserstoff erklärt. Unter der Annahme, dass dieser Reaktionsschritt irreversibel abläuft und die Reaktionen 1-5 im Gleichgewicht sind folgt das Geschwindigkeitsgesetz 2.34. Die von HANNA *et al.* auf Basis von Partialdruckvariationen angepassten Parameter sind in den Tabellen 2.4 und 2.5 aufgeführt.

Einen sehr grundlegenden Ansatz verfolgten KIEDORF *et al.* 2014 bei ihren Studien zur homogen katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen mit einem Rhodium-Biphephos-Komplex in einem thermomorphen Lösemittel.<sup>[152]</sup> Ziel war es, das gesamte katalytische Reaktionsnetzwerk unter Betrachtung von parallel ablaufenden Subzyklen von Hydroformylierungs-, Hydrier- sowie Isomerisierungsreaktionen numerisch erfassen zu können. Hierfür wurde der in Abbildung 2.30 dargestellte katalytische

<sup>13</sup>  $p_{\text{ges}} = 2 \text{ atm}$ ,  $m\text{Kat} = 0,3 \text{ g}$ ,  $\dot{V}_{\text{gas, total, norm}} = 120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; [BMIM][OcSO<sub>4</sub>],  $a = 10 \%$ , silica pretreated at 353 K



**Abbildung 2.29:** Von HANNA *et al.* vorgeschlagener Mechanismus der Gasphasenhydroformylierung von Propen Hydroformylierung an einem Rhodium-SILP-Katalysator.

**Tabelle 2.4:** Experimentell ermittelte Parameter für das Kinetische Modell nach Gleichung 2.33.

Parameter	n-Aldehyd	iso-Aldehyd	Einheit
$K_1$	0,16	0,05	atm
$K_2$	2,7	3,9	$\text{atm}^{-1}$
$k_3$	134	10,7	$\text{h}^{-1}$

**Tabelle 2.5:** Experimentell ermittelte Parameter für das Kinetische Modell nach Gleichung 2.34.

Parameter	n-Aldehyd	iso-Aldehyd	Einheit
$a = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 k_6$	589	85,6	$\text{atm}^2 \text{h}^{-1}$
$b = K_1 K_2 K_3 K_4$	0,89	0,22	$\text{atm}^{-1}$
$K_5$	0,20	1,8	–
$k_6$	3287	210	$\text{atm}^{-1} \text{h}^{-1}$

[illegible]
$$r_{\text{Hf},b} = \frac{k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},3}^f k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NOLCH}_2\text{CO}} - k_{\text{Hf},1}^b k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^b k_{\text{Hf},5}^b c_{\text{NAD}}}{(k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},3}^f k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{H}_2\text{CCO}} + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},3}^f k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{H}_2\text{CO}} + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{H}_2} \\ + k_{\text{Hf},1}^b k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},5}^f + k_{\text{Hf},1}^b k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^f + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},3}^f k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NOLC}_2\text{CO}} \\ + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NOLCH}_2} + k_{\text{Hf},1}^b k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NOL}} + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^f c_{\text{NOL}} \\ + k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NAD}} + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NOLC}_2\text{H}_2} + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NOL}} \\ + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^f c_{\text{NOL}} + k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NAD}} + k_{\text{Hf},1}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NAD}} \\ + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},3}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{COLC}_2\text{CO}} + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^f c_{\text{NOLC}_2\text{CO}} \\ + k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{COLC}_2\text{NAD}} + k_{\text{Hf},1}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{COLC}_2\text{NAD}} \\ + k_{\text{Hf},1}^b k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NAD}} + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},3}^f k_{\text{Hf},4}^f c_{\text{NOLC}_2\text{H}_2\text{CO}} \\ + k_{\text{Hf},2}^f k_{\text{Hf},3}^f k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{H}_2\text{CCoNAD}} + k_{\text{Hf},1}^f k_{\text{Hf},3}^f k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{H}_2\text{CCoCNAD}} \\ + k_{\text{Hf},1}^b k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},4}^f k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{H}_2\text{CNAD}} + k_{\text{Hf},1}^b k_{\text{Hf},2}^b k_{\text{Hf},3}^b k_{\text{Hf},5}^f c_{\text{NAD}})$$

Diese Modelle eignen sich aufgrund ihrer hohen Parameteranzahl kaum für eine numerische Modellierung, so dass weitere Vereinfachungen einfließen müssen. Unter Annahme ausgebildeter Gleichgewichte vereinfacht sich dieser Ansatz zu dem immer noch weit überparametrisierten Gesetz in Gleichung 2.35. Erst nach Einbeziehung eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes vereinfacht sich die Beziehung zum numerisch anwendbaren Modell **HF-Kiedorf** in Gleichung 2.36. KIEDORF *et al.* setzten hierfür die von DESHPANDE ausgemachte Alkenaddition als geschwindigkeitsbestimmend voraus.<sup>[154]</sup>



### 2.5.3 Kinetik im untersuchten System

Zum in dieser Arbeit betrachteten System eines [EMIM][NTf<sub>2</sub>]-basierten *SILP*-Katalysators mit Rhodium-Benzpinakol-Aktivzentrum für die Gasphasenhydroformylierung von 1-Buten gibt es bis dato noch keine wissenschaftlichen Studien in einem Differentialkreislaufreaktor. Der Thematik am nächsten stehen die 2015 publizierten Arbeiten von WALTER, welche ein identisches chemisches System behandeln.<sup>[7]</sup> Die kinetischen Studien darin wurden jedoch im Unterschied zu dieser Arbeit in einem Rohrreaktor durchgeführt. Für die Hydroformylierung zu Valeraldehyd, der Hydrierung zu *n*-Butan und die Isomerisierungsreaktionen zu *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten wurden formalkinetische Potenzansätze formuliert und die in Tabelle 2.6 aufgeführten Parameter ermittelt. Weiterhin stellte WALTER

**Tabelle 2.6:** Parameter der Potenzansätze für die Hydroformylierung zu Valeraldehyd, der Hydrierung zu *n*-Butan und die Isomerisierungsreaktionen zu *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten ausgehend von 1-Buten. *SILP*-Katalysator: Rh-Benzpinakolligand, [EMIM][NTf<sub>2</sub>].<sup>[7]</sup>

Produkt	$k_i$ [mmol kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$n_{H_2}$	$n_{CO}$	$n_{Alken}$
Valeraldehyd	$2,24 \cdot 10^{-4}$	0,21	-0,15	0,65
<i>n</i> -Butan	$2,1 \cdot 10^1$	0,63	-1,86	0,92
<i>trans</i> -2-Buten	$3,27 \cdot 10^1$	0,51	-1,97	1,09
<i>cis</i> -2-Buten	$1,25 \cdot 10^2$	0,48	-1,95	1,07

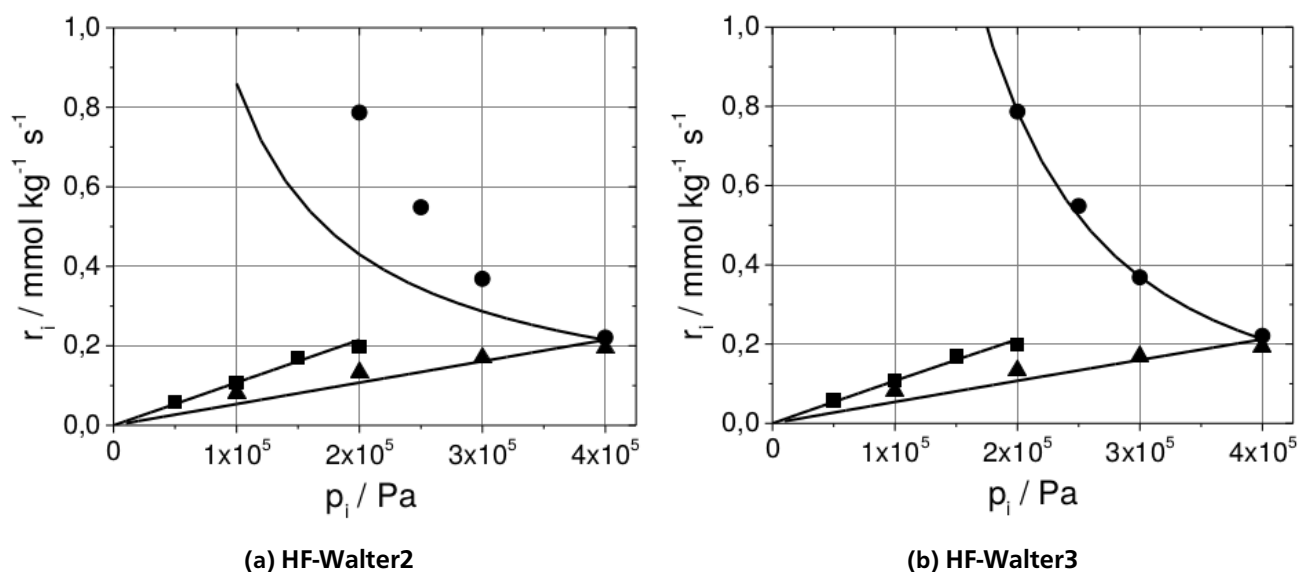
mechanistisch abgeleitete Kinetikmodelle auf. Für die Hydroformylierung wurde der bekannte Katalysezyklus als Grundlage genommen und als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Alkeninsertion postuliert, was zum kinetischen Ansatz in Gleichung 2.37 führt. Eine Festlegung der Oxidativen Addition als Limitierung für die Hydrierung liefert Gleichung 2.38. Für die Isomerisierungsreaktionen wurde ebenfalls die Alkeninsertion als geschwindigkeitsbestimmend festgelegt, so dass sich hier ebenfalls Modell **HF-Walter1** ergibt. Die an die Experimente angepassten Parameter sind in Tabelle 2.7 aufgelistet.

$$\text{HF-Walter1} \quad r_{m, hf} = r_{iso} = \frac{kK_1K_2p_{Alken}}{K_1 + p_{CO} + K_1K_2p_{Alken}} \quad (2.37)$$

$$\text{HF-Walter2} \quad r_{m, hg} = \frac{kK_1K_2K_3p_{Alken}p_{H_2}}{K_1 + p_{CO} + K_1K_2p_{Alken} + K_1K_2K_3p_{Alken}} \quad (2.38)$$

$$\text{HF-Walter3} \quad r_{m, hf, anionisch} = \frac{kK_1K_2K_3K_4p_{Alken}p_{H_2}}{K_1p_{CO} + p_{CO}^2 + K_1K_2p_{CO}p_{H_2} + K_1K_2K_3p_{H_2} + K_1K_2K_3K_4p_{Alken}p_{H_2}} \quad (2.39)$$

Die Verläufe bei der Hydroformylierung werden durch dieses Modell sehr gut beschrieben. Allerdings kann die Abhängigkeit von Kohlenstoffmonoxid bei der Hydrierung und den Isomerisierungsreaktionen weniger gut wiedergegeben werden, wie in Abbildung 2.32a erkennbar ist. Daher verfolgte WALTER einen interessanten neuen Ansatz. Er postulierte einen leicht abgeänderten Reaktionsmechanismus bei welchem das Zentralatom über den gesamten Zyklus an eine anionische Spezies gebunden ist. Um welche Spezies es sich hierbei handelt ist unbekannt. Es sind jedoch Funktionelle Gruppen in Ionischer Flüssigkeit bzw. Stabilisator aber auch deprotonierte Silanolgruppen des Trägers für diese Funktionalität denkbar. Aus diesem Mechanismus folgt schließlich das weitere kinetische Modell **HF-Walter3**, welches in Gleichung 2.39 dargestellt ist. Wie in Abbildung 2.32b ersichtlich ist, zeigt dieses Modell eine deutliche Verbesserung und eine sehr gute Beschreibung des Verlaufes.



**Abbildung 2.32:** Experimentelle und simulierte Reaktionsgeschwindigkeiten von WALTER bei der Hydrierung von 1-Buten zu *n*-Butan während der Hydroformylierung.<sup>[7]</sup>

**Tabelle 2.7:** Angepasste Parameter für Modelle **HF-Walter1** bis **HF-Walter3** zur Beschreibung der Hydroformylierung zu Valeraldehyd, Hydrierung zu *n*-Butan und die Isomerisierungsreaktionen zu *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten ausgehend von 1-Buten. *SILP*-Katalysator: Rh-Benzpinakolligand, [EMIM][NTf<sub>2</sub>].<sup>[7]</sup>

Modell	Reaktion	$k$	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
<b>HF-Walter1</b>	hyfo	$2,01 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3,80	0,94	-	-
<b>HF-Walter2</b>	hydr	$0,57 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,14	-
<b>HF-Walter1</b>	isom trans	$2660 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,91	-	-
<b>HF-Walter1</b>	isom cis	$7945 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,91	-	-
<b>HF-Walter3</b>	hydr	$7,84 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	258,03	6,57
<b>HF-Walter3</b>	isom trans	$5,05 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	258,03	6,57
<b>HF-Walter3</b>	isom cis	$13,67 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	258,03	6,57



---

## 2.6 Methoden zur Untersuchung der Kinetik

---

### 2.6.1 BERTY-Reaktor

---

Das Verweilzeitverhalten eines Reaktors ist eine grundlegende reaktionstechnische Eigenschaft und bestimmt in hohem Maße die Fahrweise und die Eignung für chemische Reaktionen oder Reaktionsstufen. Es ist gekennzeichnet durch die mittlere bzw. die hydrodynamische Verweilzeit, so wie der Verweilzeitverteilung. Die Charakteristik des Verweilzeitverhaltens hängt zu einem großen Teil von der Bauart des Reaktors ab, kann jedoch durch unterschiedliche Betriebsweisen teilweise deutlich variieren. Insbesondere durch fluiddynamische Strömungsformen, Rückführungen, Zwischeneinspeisungen oder Bypässe kann das Verweilzeitverhalten weiter verändert werden. In industriellen Prozessen spielt die Wahl des richtigen Reaktors eine signifikante Rolle für Ausbeute und Selektivitäten, und somit auf die Ökonomie des Prozesses. Je nach Reaktion kann der ein oder andere Reaktortyp die geeignete Wahl sein. Auch für ein späteres Scale-Up eines Laborprozesses spielt die genaue Kenntnis des Verweilzeitverhaltens eine große Rolle. In kinetischen Experimenten ist die Kenntnis des Verweilzeitverhaltens unerlässlich. Das Verweilzeitverhalten bestimmt in hohem Maße die örtlichen und zeitlichen Gradienten in Konzentration, Druck, Temperatur und damit die für die Reaktionsgeschwindigkeiten relevanten Parameter. Für kinetische Untersuchungen eignen sich Reaktoren wie Rührkessel oder Strömungsrohre mit definiertem Verweilzeitverhalten, was die Beschreibung dieser Gradienten gut mittels mathematischer Modelle ermöglicht. Bei letzterem ist auch hier meist noch eine aufwändige Integration der differentiellen Elemente notwendig.

Der Idealfall eines Differentialreaktors als Kinetikreaktor ist gradientenfrei und erlaubt somit eine mathematische Behandlung und Ermittlung der differentiellen Größen wie der Reaktionsgeschwindigkeit direkt aus messbaren Observablen. Eine Möglichkeit die Gradienten in einem Reaktionssystem zu minimieren ist es, die Rückvermischung im Reaktionsraum zu erhöhen. Dies ist im Falle von Flüssig-, bzw. Gas-/Flüssigreaktionen einfach mittels einer internen Umwälzung zu erzielen. Für diese ist daher ein Rührkessel eine einfache und günstige Wahl. Eine externe Rückführung über eine Kreislaufröhre ist eine weitere Möglichkeit, um beispielsweise Rohrreaktoren differentiell zu betreiben. Eine solche Fahrweise ist für Gasphasenreaktionen allerdings unpraktikabel. Das Kreisgas müsste aufwändig mittels Kompressoren verdichtet werden, was mit sehr hohem apparativen Aufwand und Kosten verbunden ist. Für diesen Zweck werden daher speziell konstruierte Differentialkreislaufröhren verwendet, welche mehr oder weniger nah an den Idealfall heran reichen. Die oben erwähnten Kriterien für einen guten Kinetikreaktor erfüllt eine spezielle Bauform eines Differentialkreislaufröhrens besonders gut. Dies ist der von BERTY entwickelte Reaktortyp, der in dieser Arbeit Verwendung fand.<sup>[155]</sup> In diesem wird die Umwälzung des Reaktionsmediums intern mit einem Schrägblattrotor realisiert, der das Reaktionsgas direkt durch eine Katalysatorschüttung führt. Angetrieben wird dieser mittels eines magnetisch gekoppelten Elektromotors um Lagerabdichtungen zu vermeiden und den Reaktor auch bei höheren Drücken betreiben zu können.



---

## 3 Motivation und Aufgabenstellung

Die Hydroformylierung von C<sub>4</sub>-Raffinaten mittels *SILP*-Katalysatoren ist ein neuartiges alternatives Verfahrenskonzept zur Weiterentwicklung der bestehenden etablierten Flüssigphasenprozesse zur Herstellung von Pentanal. Die Verwendung von heterogenisierten Homogenkatalysatoren ermöglicht es erstmals, die Reaktion in der Gasphase durchzuführen. Dies bietet die Notwendigkeit einer neuen Reaktionsführung und die Verwendung von anderen Reaktortypen, wie Rohrreaktoren oder Differentialkreislaufreaktoren. Auch die Produktabtrennung gestaltet sich gänzlich anders und löst ein klassisches Problem der homogenen Katalyse. Durch die Verwendung des neuartigen Benzpinakolliganden **31** können die Selektivitäten gegenüber klassischen Triphenylphosphanliganden drastisch erhöht werden. Von den oben genannten Potentialen erhofft man sich einen Vorteil gegenüber den bestehenden Prozessen, sowohl in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit, als auch auf eine CO<sub>2</sub>-Einsparung. Daher soll diese Arbeit einen Beitrag leisten, die intrinsischen Prozesse in einem ausgewählten *SILP*-System besser zu verstehen um die erlangten Erkenntnisse in weitere Stufen der Verfahrensentwicklung einfließen lassen zu können.

Zentraler Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Hydroformylierung von 1-Buten an *SILP*-Katalysatoren. Hierfür wurde vor Beginn der Arbeit ein Modellsystem definiert, welches einen Rhodium-Benzpinakolligand-Komplex als aktives katalytisches Zentrum aufweist. Dieses ist mit einer auf die Trägermasse bezogenen Beladung von 0,2 wt% an Rhodium in der Ionischen Flüssigkeit [EMIM][NTf<sub>2</sub>] im *SILP*-Katalysator immobilisiert. Der Porenfüllgrad ist variabel zwischen 5 % und 40 % einstellbar. Alle untersuchten Katalysatoren weisen ein Rhodium-Ligandverhältnis von 1:10 auf und im Falle der Nutzung eines Sebacats ein Stabilisator-Ligandverhältnis von 4:1.

In einem ersten Schritt sollen die die Katalyse beeinflussenden Textureigenschaften wie Porenvolumen, spezifische Oberfläche oder Porenfüllgrad für geträgerte IL-Systeme und *SILP*-Katalysatoren untersucht werden und deren Einflussmöglichkeiten aufgezeigt werden. Vorbehandlungseinflüsse auf das Trägermaterial und dessen saure Zentren sowie die Verteilung der Komponenten auf der Trägeroberfläche sollen mittels Physisorptions-, spektroskopischen und elektronenmikroskopischen Methoden untersucht werden, um die Beschaffenheit der Katalysatoren zu studieren.

Für die kinetischen Untersuchungen des *SILP*-Katalysatoren soll eine Testanlage konzipiert und realisiert werden. Hierfür wurde ein Differentialkreislaufreaktor eines BERTY-Typs bereitgestellt, der in der Anlage Verwendung fand. Die Testanlage soll kontinuierlich betrieben werden und automatisiert Versuchsprogramme abfahren können. Hierfür müssen Edukte wie Reaktionsgase, Inerte oder Flüssiggas unterbrechungsfrei bereitgestellt werden und qualitativ und pulsationsfrei regelbar sein. Zur automatisierten Analyse der Gasproben soll ein Gaschromatograph eingerichtet und in die Anlage eingebunden werden sowie die Trennproblematik durch Auswahl geeigneter Säulen und Temperaturprogramme op-

---

timiert werden. Weitere grundlegende reaktionstechnische Aspekte sind die Optimierung von Verdampfertemperaturen, Regelparameter für Drücke und Temperaturen, Druckstufen oder Rotordrehzahl. Auch praktische Fragestellungen wie die Überführung und der Einbau des luft- und wasserempfindlichen Katalysators in den Reaktor unter inerten Bedingungen sollen betrachtet werden.

Im Anschluss daran soll die Testanlage verwendet werden, um ausgewählte *SILP*-Katalysatoren hinsichtlich kinetischer Aspekte zu untersuchen. Dies beinhaltet zunächst, die Reaktion zu etablieren und definierte, reproduzierbare Betriebspunkte zu erreichen. Hierfür ist das Anfahrverhalten der Katalysatoren eine kritische Eigenschaft, welche in geeigneten Experimenten untersucht werden soll. Auch die Vorbehandlung der Katalysatoren mit Temperatur oder verschiedenen Gasen ist Teil dieser Arbeiten.

Nach der erfolgreichen Lösung oben genannter Problematiken sind die eigentlichen katalytischen Fragestellungen anzugehen. Hierzu muss zunächst eine Validierung des kinetischen Regimes erfolgen. Durch geeignete Versuche sollen Limitierungen in Bezug auf den Stoff- und Wärmetransport untersucht werden. Die Einflussfaktoren sollen aufgezeigt und für das zu untersuchende System sinnvoll eingegrenzt werden, um möglichst unverfälschte mikrokinetische Daten messen zu können. In diesem Regime sollen letztendlich kinetische relevante Reaktionsparameter an verschiedenen Katalysatoren variiert und vermessen werden. Hierzu gehören insbesondere die Variation von Partialdrücken, Temperaturen oder Katalysatorzusammensetzungen.

Durch diese Messungen kinetischer Daten soll ein Datensatz für eine anschließende numerische Modellierung der Kinetik bei der Hydroformylierung von 1-Buten aufgebaut werden. Mittels zu entwickelnden numerischen Werkzeugen sollen diese Daten ausgewertet und hinsichtlich kinetischer Mechanismen und kinetischen Modellen modelliert und diese bewertet und diskutiert werden.

## 4 Experimenteller Teil

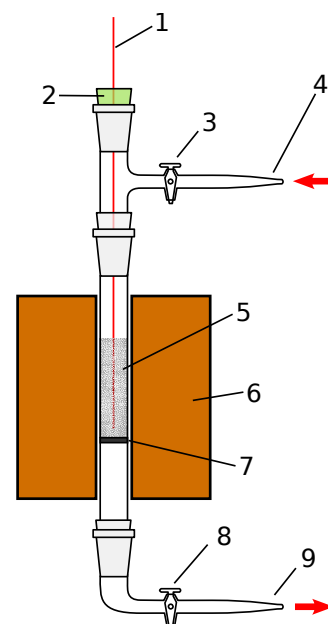
### 4.1 Präparation und Synthese

#### 4.1.1 Kalzinierung des Trägermaterials

Um das Trägermaterial zu trocknen, eventuelle Rückstände von organischen Verbindungen zu entfernen, die Silanolgruppen zu reduzieren und somit eine definierte Trägertextur zu erhalten wurde dieses in einer speziell für diesen Zweck angefertigten Glasapparatur kalziniert. Die eigentliche Kalzinierung gliedert sich in zwei Phasen: die Entfernung des physisorbierten Wassers mit Luft und die Dehydratisierung der Silanolgruppen auf der Oberfläche mit Argon.

##### Aufbau

Die Kalzinierung der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorträger erfolgte in der in Abbildung 4.1 dargestellten Apparatur. Diese besteht aus einem elektrisch beheizten Rohrofen 6, in dem die Probe in einem Quarzglasrohr 7 eingebracht wird. Die Probe 5 liegt mittig auf einer Glasfritte auf, so dass sie verwirbelungsfrei in Schwerkraft- richtung mit Gas durchströmt werden kann. An den Enden des Roh- res sind passende Glasaufsätze mit Anschlüssen für Frisch- und Ab- gas befestigt. Der obere Aufsatz 4 besteht aus einem kurzen Rohrstück mit seitlich angebrachtem Kükenhahn 3, wogegen der untere Aufsatz 9 in gebogener Form direkt zu einem weiteren Kükenhahn 8 führt. Der obere Stutzen besitzt einen Schliff zur Befestigung eines Gummi- septums 2, durch welches ein Thermoelement 1 in den Probenraum führt.



**Abbildung 4.1:** Schematischer Aufbau der Kalzinierungsapparatur für die definierte Vorbehandlung der Kieselgel-Trägermaterialien.

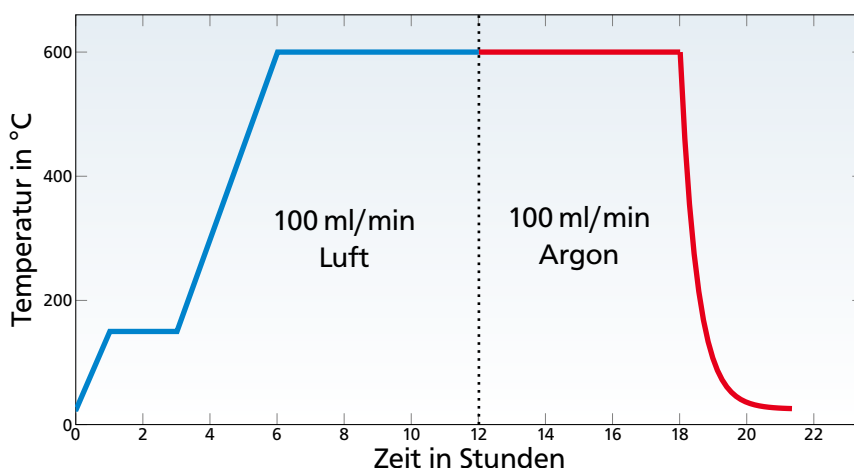
- 1 Thermoelement
- 2 Septumstopfen
- 3 Kükenhahn
- 4 Gaseingangsstutzen
- 5 Trägermaterial
- 6 Rohrofen
- 7 Quarzglasrohr mit Glasfritte
- 8 Kükenhahn
- 9 Gasausgangsstutzen

## Ablauf

Für die Kalzinierung wurde die gewünschte Menge an Kieselgel in das Quarzglasrohr mit eingebauter Glasfritte gefüllt, mit Stativklammern in dem Rohrofen befestigt und an beiden Enden mit den entsprechenden Aufsätzen verschlossen. Der obere NS32 Schliff wird anschließend mit einem Gummiseptum dicht verschlossen, durch welches das Thermoelement in die Probe geführt und mittig in der zu kalzinierenden Substanz fixiert wird. Der Schlauchanschluss für das zugeführte Gas wird am oberen Anschluss befestigt und der Anschluss des unteren Glasaufsatzes mittels eines weiteren Gummischlauches in die Abgasleitung geführt. Zum Überprüfen der Dichtigkeit wird ein Gasstrom von  $10 \text{ ml min}^{-1}$  bei Raumtemperatur eingestellt und der Austritt des Gases am Abluftschlauch mittels eines Blasen Zählers detektiert. Anschließend wird das gewünschte Gas- und Temperaturprogramm gestartet. Nach Ablauf der Kalzinierung wird der untere Stutzen entfernt und das Quarzglasrohr unter Beibehaltung des Argonflusses aus dem Ofen entfernt. Nach Wiederanbringen des Stutzens kann das Rohr durch Schließen der Hähne und Abziehen des Thermoelementes inert an eine SCHLENK-Apparatur überführt werden. Dort wird ein ausgeheizter SCHLENK-Kolben mit Doppelstutzen unter einem Argongegenstrom an Stelle des Gummiseptums angebracht. Nach erneutem Verschließen der Apparatur wird das Trägermaterial schließlich durch Kippen der Apparatur in den Kolben überführt. Nach Entfernen aller Glasstutzen sowie des Quarzglasrohres im Argon-Gegenstrom wird das Gefäß inert verschlossen und in den Handschuhkasten eingeschleust, wo es bis zur weiteren Verwendung gelagert wird.

## Temperatur- und Gasprogramme

Zur Präparation der Trägermaterialien für die *SILP*-Katalysatoren wurde das Temperaturprogramm KAL1 verwendet. Dieses ist in Abbildung 4.2 grafisch abgebildet. Dieses und weitere für die Testung der Oberflächeneigenschaften der Trägermaterialien verwendete Kalzinierungsprogramme KAL2 bis KAL4 sind im Anhang tabellarisch aufgeführt (Abbildungen 6.5 bis 6.8).



**Abbildung 4.2:** Temperaturverlauf sowie Flüsse und Art des Spülgases während der Kalzinierung des Trägermaterials für die Synthese von *SILP*-Katalysatoren.

---

## 4.1.2 Trägern von Ionischer Flüssigkeit

---

### Imprägnierung des Trägers

Die gewünschte Menge an Ionischer Flüssigkeit wurde in einem Handschuhkasten in einem ausgeheizten Schlenkkolben in wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde das wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben kalzinierte Trägermaterial hinzugegeben, die Suspension aus Träger und Imprägnierlösung 30 Minuten gerührt, der Magnetührstab entfernt und das verschlossene Gefäß aus dem Handschuhkasten ausgeschleust.

### Aufarbeitung und Trocknung

Das Dichlormethan wurde unter langsamen Rotieren im Rotationsverdampfer bei 700 mbar und 40 °C abgezogen. Es wurde ein weißes Pulver erhalten. Zur vollständigen Trocknung wurde der Schlenkkolben unter Helium an eine Schlenk-Line überführt und 24 h unter Hochvakuum bei  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar getrocknet. Die geträgerte Ionische Flüssigkeit wurde nun unter Argon bis zur weiteren Anwendung gelagert.

---

## 4.1.3 Synthese der *SILP*-Katalysatoren

---

### Imprägnierung des Trägers

Die für die Beladung des Katalysators benötigte Menge an metallisch-grünem Dicarboxyl(2,4-pentandionato)rhodium(I) wurde unter kurzem Luftkontakt in einen 24 Stunden lang getrockneten und ausgeheizten Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurde der befüllte Kolben evakuiert und für 30 Minuten unter Hochvakuum von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar evakuiert.

Das verschlossene Gefäß wurde in einen Handschuhkasten eingeschleust, wo die Rhodiumverbindung in 40 ml getrocknetem Dichlormethan gelöst und für 10 Minuten mit einem PTFE-ummantelten Magnetstäbchen gerührt wurde, wodurch sich eine gelbe Lösung ergibt. Daraufhin wurde der Benzpinakolligand zugegeben und die nun gelb-orange gefärbte Lösung nochmals für 10 Minuten gerührt. Im Falle eines stabilisatorhaltigen *SILP*-Katalysators wurde nun die benötigte Menge Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten Rühren wurde die in eine Spritze eingewogene ionische Flüssigkeit [EMIM][NTf<sub>2</sub>] zur Lösung getropft. Schließlich wurde weitere 30 Minuten gerührt.

Währenddessen wurde die gewünschte Menge an kalziniertem Kieselgel im Handschuhkasten abgewogen, welches vorher wie in Kapitel 4.1.1 präpariert wurde. Der Träger wurde in einen getrockneten und ausgeheizten 250 ml Schlenkkolben gegeben. Nach Ablauf der 30 Minuten wurde die Rhodiumlösung durch Dekantieren und mehrmaligem Nachspülen mit wenigen Millilitern Dichlormethan

---

quantitativ in den Trägerkolben überführt. Abschließend wurde die Suspension aus Träger und Imprägnierlösung für eine weitere Stunde gerührt, anschließend der Magnetrührstab entfernt und das verschlossene und gegen Luftkontakt mit Wachsfilm abgedichtete Gefäß aus dem Handschuhkasten ausgeschleust.

### **Aufarbeitung und Trocknung**

Das Dichlormethan wurde im Rotationsverdampfer unter geringer Drehzahl von  $25\text{ min}^{-1}$  bei 700 mbar und  $40^\circ\text{C}$  abgezogen. Es wurde ein hellgelbes Pulver erhalten. Zur vollständigen Trocknung wurde der Schlenkkolben unter einem Heliumgegenstrom entfernt, luftdicht verschlossen und anschließend an einen Schlenkrochen überführt, wo der *SILP*-Katalysator für 24 h unter Hochvakuum bei  $2\cdot 10^{-4}$  mbar vollständig getrocknet wurde. Dort wurde der *SILP*-Katalysator unter Argon bis zur weiteren Anwendung gelagert.



---

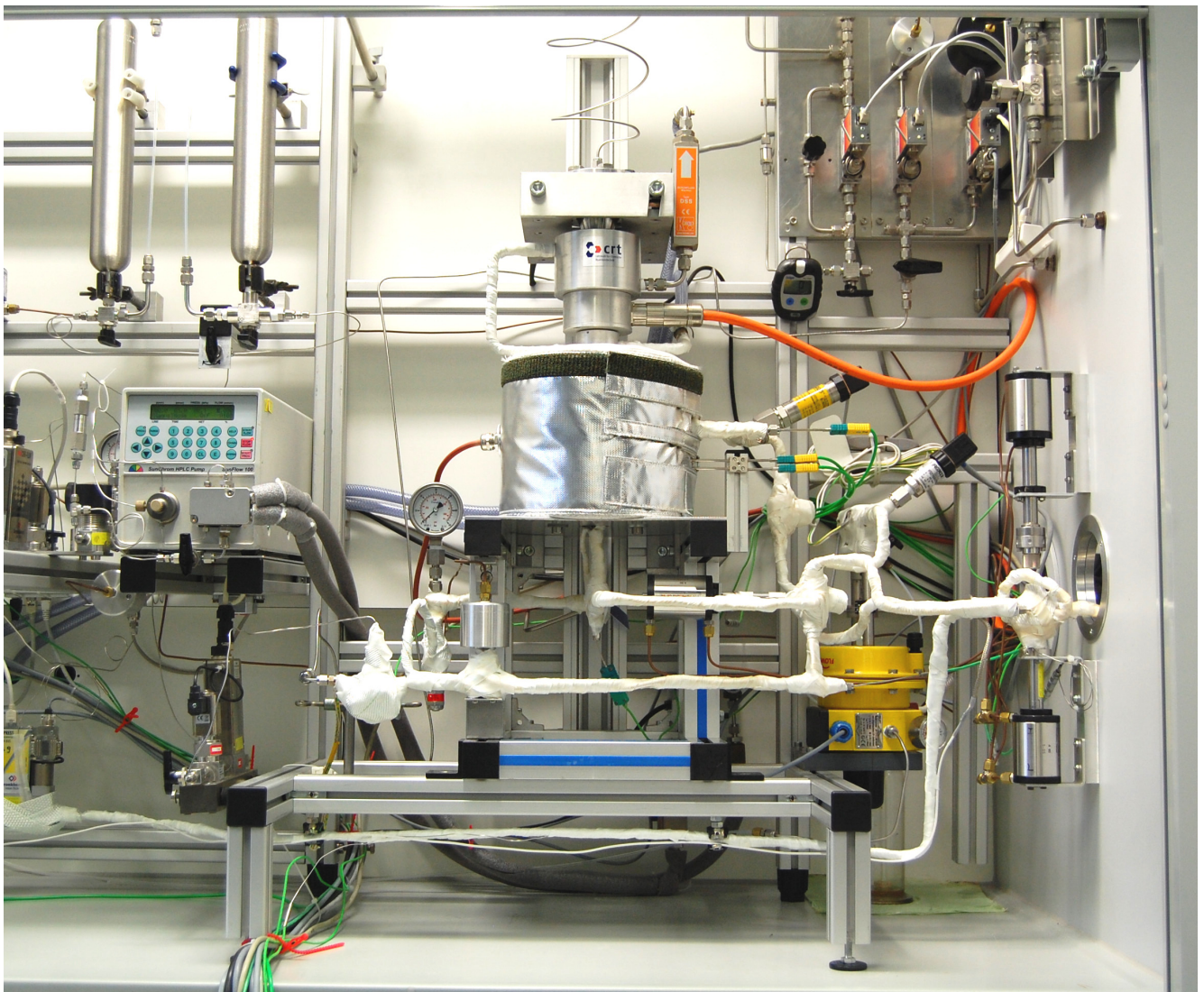
## 4.2 Versuchsanlage zur Durchführung von Hydroformylierungsexperimenten

---

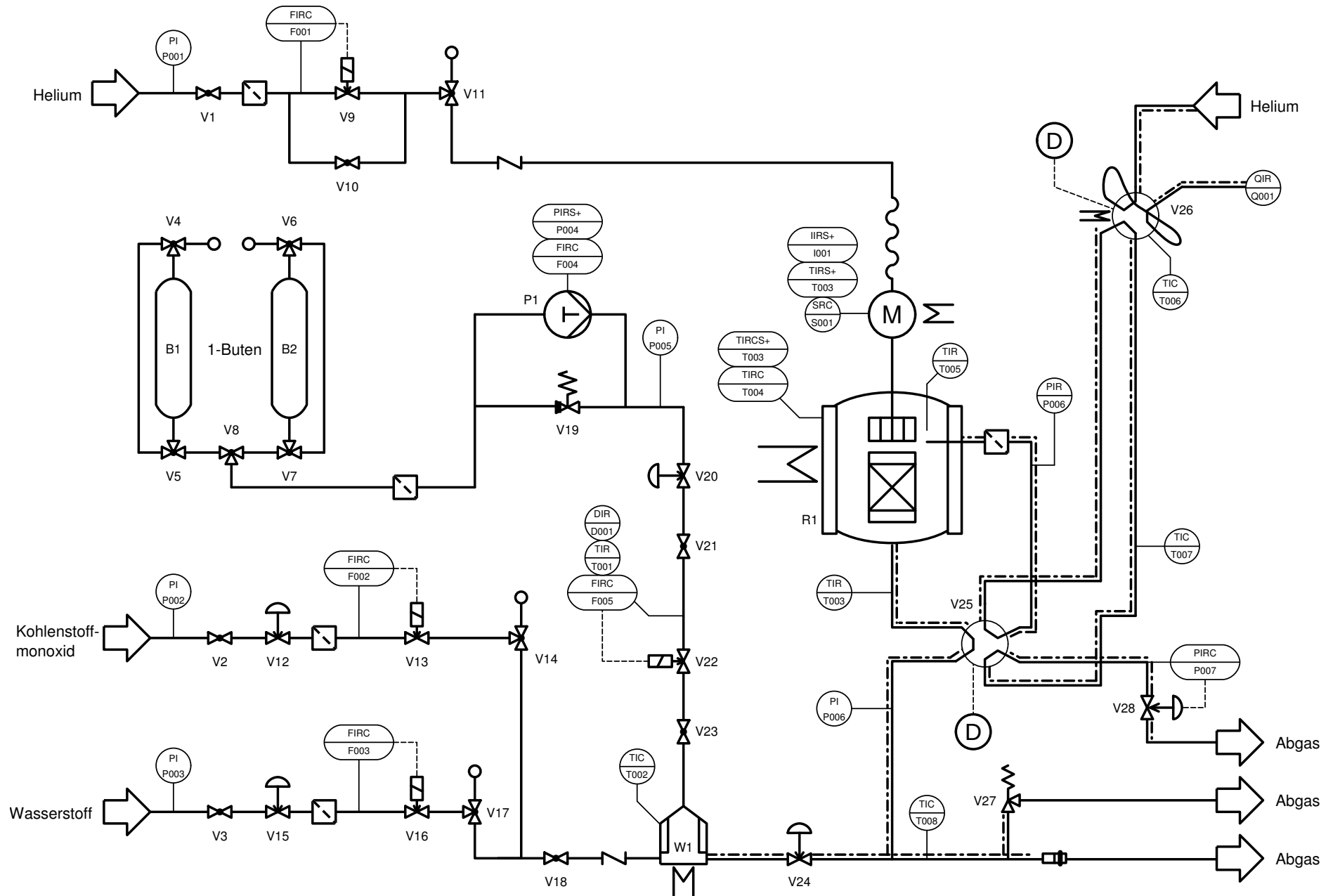
### 4.2.1 Aufbau und Fließbild

---

Die Versuchsanlage für die kinetischen Untersuchungen setzt sich aus mehreren Einheiten zusammen, welche in den folgenden Unterkapiteln erläutert werden. Kernstück ist ein Differentialkreislaufreaktor nach JOZSEF M. BERTY, welcher im Folgenden als BERTY-Reaktor bezeichnet wird. Die Peripherie des Reaktors besteht im Wesentlichen aus Gasdosierungen für die Permanentgase, einer Einheit zur Kompression und Dosierung von Flüssiggas, einem Verdampfer, einer Vordruckregelung und der online-Analytik mittels eines Gaschromatographen. Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau der für diese Arbeit verwendeten Anlage innerhalb des Laborabzuges. Der schematische Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 4.4 dargestellt.



**Abbildung 4.3:** Fotografie der Kinetik-Versuchsanlage im Laborabzug mit BERTY-Reaktor als Kernstück.



**Abbildung 4.4:** R&I-Fließschema der Versuchsanlage zur kinetischen Untersuchung der Gasphasenhydroformylierung von 1-Buten.

---

#### 4.2.2 BERTY-Reaktor

---

BERTY-Reaktoren sind nahezu gradientenfreie Kreislaufreaktoren mit interner Rückführung. Dabei zirkuliert Gas über ein stationäres Katalysatorfestbett unter Verwendung eines Schrägblattrotors. Diese Art von Reaktoren zeichnet sich durch ein niedriges Verhältnis von Gas- zu Katalysatorvolumen aus. Dagegen ist die Wandfläche etwas größer als bei integralen Reaktortypen wie z.B. einem Rohrreaktor.

##### **Auslegung**

Die in dieser Arbeit dargestellten Versuche wurden in einem 250 ml BERTY-Reaktor durchgeführt. Dieser wurde in der Mechanikwerkstatt des Lehrstuhls für Chemische Reaktionstechnik (CRT) der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt und ist für Reaktionen bei Drücken bis 50 bar und Temperaturen bis 500 °C ausgelegt. Der Reaktor besitzt eine magnetisch gekoppelte Rotorwelle, so dass das Gasgemisch hermetisch von der Atmosphäre abgetrennt ist. Hiermit sind Drehzahlen bis 10000 min<sup>-1</sup> möglich. Vorteile sind das geringe Gas- zu Katalysatorvolumen und das hohe Kreislaufverhältnis. Ein Nachteil des Reaktors ist die Notwendigkeit den Koppelmagneten permanent mit Inertgas zu spülen, da andernfalls – insbesondere bei Anwesenheit von Wasserstoff – der Magnet chemisch angegriffen und beschädigt wird. Aufgrund dieser Tatsache besitzt der Reaktor neben dem Hauptzulauf für das Reaktionsgemisch einen zweiten Eingang entlang der Rotorwelle.

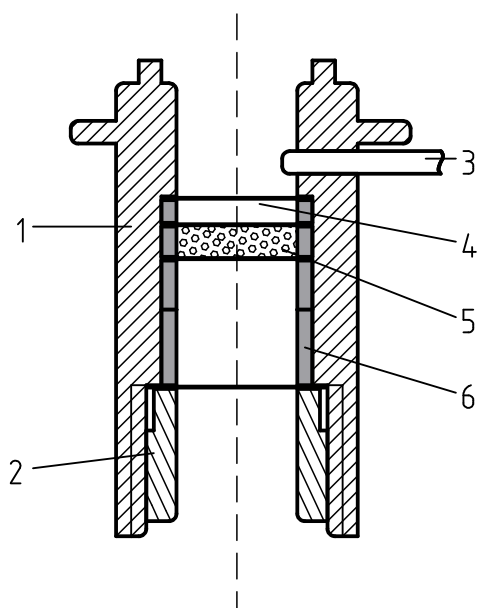
##### **Temperaturregelung**

Der BERTY-Reaktor ist mit einer elektrischen Heizmanschette ausgestattet. Die Regelung erfolgt mit einem PID-Regler 3216 der Firma *Eurotherm* des mitgelieferten Reaktorsteuerungsmoduls. Die Temperatur wird über ein im Reaktorgehäuse angebrachtes Thermoelement geregelt. Zusätzlich existiert ein redundanter Überhitzungsschutz, der die Temperatur ebenfalls am Gehäuse abgreift und die Anlage bei Überschreiten von 500 °C ausschaltet. Zum Schutz des magnetgekoppelten Antriebes ist im Motorgehäuse ein Doppelmantel untergebracht, welcher mit einem Externen Kryostaten auf 17 °C gekühlt wird.

##### **Fixierung des Katalysators**

Das Katalysatorbett ist in einer zylindrischen Halterung mittels Edelstahlnetzen fixiert. Für eine variablere Positionierung des Katalysators wurde der Innenzylinder in vier Segmente verschiedener Höhen aufgeteilt. Dies ermöglicht weiterhin die Anpassung der Drahtnetze um Verwirbelungen der

Partikel zu minimieren. Bei Verwendung von zusätzlichen Drahtnetzen zwischen den anderen Zylindersegmenten kann der Austritt von feinen Katalysatorbruchstücken überprüft und verhindert werden.



**Abbildung 4.5:** Schematischer Aufbau der Katalysatorfixierung. Strömungsrichtung nach oben. (1) Mittelrohr mit Haltezapfen; (2) Fixiereinschraubung; (3) Thermoelement; (4) Edelstahlnetz; (5) Katalysator; (6) Distanzringe.



**Abbildung 4.6:** Fotografie der zerlegten Katalysatorhalterung.

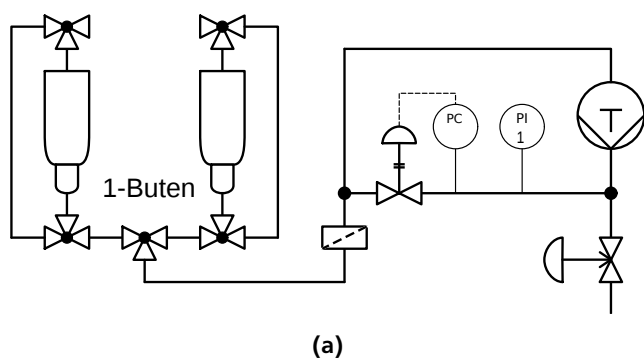
#### 4.2.3 Permanent- und Flüssiggasdosierung

Die Permanentgase Helium, Kohlenstoffmonoxid sowie Wasserstoff wurden über das Hausnetz bezogen und standen im Laborabzug mit Drücken von 25 bar zu Verfügung. Die Regelung erfolgte mit Massendurchflussmessern des Typs *EL-FLOW* der Firma *Bronkhorst*.

Die quantitative Förderung des 1-Buten-Prüfgases in den Reaktor stellte sich als nicht-triviale Aufgabe dar. Ein Hauptgrund hierfür sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Gasgemisches. 1-Buten bildet im Vorratsbehälter bei Raumtemperatur ein Zweiphasengemisch aus, dessen Gasphase einen Dampfdruck von 2,5 bar besitzt.<sup>[156]</sup> Daher ist es nicht möglich das Substrat gasförmig gegen den Reaktionsdruck von etwa 10 bar zu dosieren. Die Erzeugung eines ausreichenden Überdruckes könnte mittels einer Erwärmung des Tanks auf mindestens 90 °C erreicht werden. Dies ist jedoch aus Sicherheitsgründen unratsam. Daher wurde 1-Buten aus der Flüssigphase entnommen und mittels einer HPLC-Pumpe auf 15 bar komprimiert.

Es zeigte sich, dass die für die kinetischen Untersuchungen notwendigen kleinen Flüsse, von wenigen  $\mu\text{l min}^{-1}$  von der Pumpe nur sehr ungenau gefördert werden konnten. Zudem neigt das Substrat in Kolbenpumpen durch Zugbewegungen zum Verdampfen, was wiederum Probleme mit den Ventilen der Pumpe hervor rufen kann. Daher wurden Kompression und Dosierung des Gases getrennt durchgeführt. Der Aufbau der so konzipierten Flüssiggasförderung ist in Abbildung 4.7a dargestellt. Die HPLC Pumpe





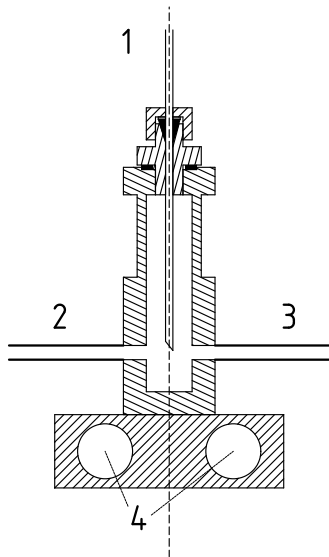
**Abbildung 4.7:** Aufbau der Kompressionsstufe zur Förderung und Dosierung des Flüssiggasgemisches. (a) R&I-Fließschema, (b) Fotografie der Einheit im Laborabzug.

wurde hierbei in einem Kreislauf gegen einen Vordruckregler betrieben, so dass sie einen wesentlich höheren Durchsatz fördert als letztendlich für die Reaktion benötigt wird. Als praktikabel hat sich ein Kreislaufstrom von  $2 \text{ ml min}^{-1}$  erwiesen. Zusätzlich wurde der Pumpenkopf über einen Wärmeüberträger auf  $4^\circ\text{C}$  gekühlt. Dies ermöglichte eine konstante und zuverlässige Erzeugung des Vordrucks. Aus dem Druckbereich wurde nun das für die Reaktion benötigte Flüssiggas entnommen und mittels eines Corioliskraft-Massendurchflussreglers exakt und frei von Pulsationen dosiert.

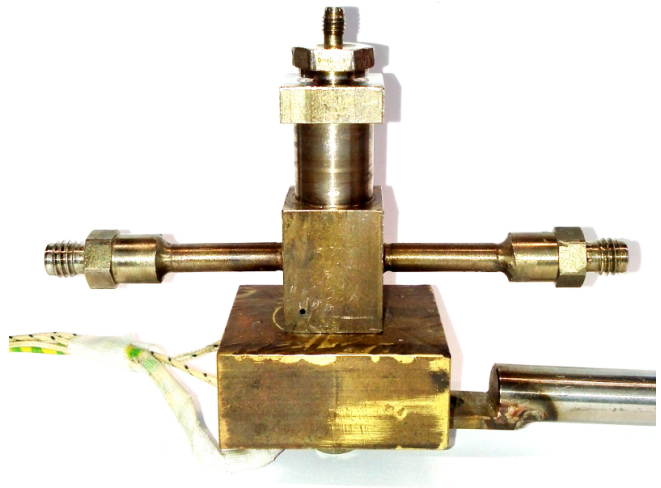
#### 4.2.4 Verdampfer

Da das Substrat nach der Dosierung mittels des Corioliskraft-Massendurchflussreglers noch flüssig vorlag musste es vor dem Zuführen in den Reaktor noch verdampft werden. Hierzu wurde ein einfacher Kapillarverdampfer verwendet, dessen innerer Aufbau in Abbildung 4.8 dargestellt ist. In diesem wird das zu verdampfende Flüssiggasgemisch vertikal durch eine Kapillare in einen beheizten Edelstahlzylinder gefördert, wo es verdampft und von einem dazu orthogonal strömenden Trägergas aufgenommen und abtransportiert wird. Das Trägergas war in der vorliegenden Arbeit das für die Reaktion verwendete Synthesegasgemisch bestehend aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Die Beheizung des Zylinders erfolgte mittels zweier Heizpatronen, welche in einem umschließenden Messingblock fixiert wurden.

Um eine pulsationsfreie Verdampfung zu gewährleisten muss sichergestellt werden, dass die zu verdampfende Substanz innerhalb der Kapillare gasförmig wird. Hierfür muss die Temperatur des Verdampfers in einem optimierten Bereich liegen. Eine zu hohe Temperatur würde das Gemisch beim Eintritt in den Verdampfer zu schnell verdampfen und somit zu Pulsationen führen. Ebenso würde eine zu tiefe Temperatur dazu führen, dass das Flüssiggas bis zum Austritt aus der Kapillare nicht ausreichend Wärme aufnehmen kann und somit als Tropfen auf dem Boden landet. Dies führt ebenfalls zu einer pulsierenden



**Abbildung 4.8:** Schematischer Aufbau des Kapillarverdampfers. (1) Flüssiggaszulauf, (2) Trägergaseingang, (3) Gasgemischausgang, (4) Öffnungen für Heizpatronen.



**Abbildung 4.9:** Fotografie des Kapillarverdampfers.

Verdampfung. Mittels Versuchen, in denen die Flussrate und die Temperatur variiert wurden, konnte eine optimale Verdampfertemperatur von  $70\text{ °C}$  im Bereich von  $1\text{ g h}^{-1}$  bis  $5\text{ g h}^{-1}$  ermittelt werden (Anhang, Abbildungen 6.1 und 6.2).

---

#### 4.2.5 Druckregelung der Versuchsanlage

---

Um den Reaktionsdruck zu steuern und ohne Schwankungen zu halten wurde der pneumatische Vordruckregler *80037IP* von *Kämmer* eingesetzt. Dieser ist mit einem normal-offenem Faltenbalgventil mit PTFE Packung und Stellit-Ventilkegel (Kvs-Wert 0,0016) versehen. Der Ventilantrieb wurde mit Druckluft von 2,5 bar betrieben und über einen PID Regler *dTron 380 plast* von *Jumo* über eine 4-10 mA Sollwertvorgabe gesteuert. Die für den schwingungsfreien Betrieb empirisch ermittelten PID Parameter sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

**Tabelle 4.1:** PID-Parameter für den Betrieb des Vordruckreglers.

Regelparameter	Wert
Proportionalbereich	3 %
Nachstellzeit	500 s
Vorhaltezeit	0 s
Filterzeitkonstante	0 s

---

#### 4.2.6 Vorbehandlung der Katalysatoren

---

Die Katalysatoren wurden für jeden Versuch unreduziert und inert in den Reaktor eingebaut. Um reproduzierbare Bedingungen zu schaffen wurden vor Beginn der Reaktion verschiedene Vorbehandlungen durchgeführt. Hierbei wurde der Katalysator eine Stunde unter Gasfluss bei 100 °C und 10 bar vorreduziert. Als Gase wurden Wasserstoff, Synthesegas im Verhältnis 50 mol:50 mol sowie reines Helium eingesetzt. Die Vorbehandlung wurde bei Raumtemperatur gestartet, so dass nach etwa 10 min die Zieltemperatur und der Zieldruck erreicht wurden. Nach einer Stunde wurde die Apparatur unter Beibehaltung der Temperatur auf Atmosphärendruck gebracht und die Reaktion unter Einschalten aller gewünschten Flüsse gestartet.

---

#### 4.2.7 Durchführung eines Experimentes

---

##### Sicherheitsvorkehrungen

Vor Beginn des Experimentes wurden diverse Vorkehrungen getroffen. Hierzu zählen

- Überprüfung der Druckluft im Hausnetz
- Überprüfung der stationären sowie der mobilen Gaswarnsensoren
- Erneuern der Kammprofilichtung am Reaktorgefäß R1
- Überprüfung der Leichtgängigkeit der Rotorwelle
- Inbetriebnahme des Kryostaten und der Reaktorkühlung.

---

## Vorbereitung der Anlage

Vor dem Starten des Versuches müssen alle für die Anlage notwendigen Einheiten in Betrieb genommen werden:

- Überprüfung der Verfügbarkeit aller benötigten Permanentgase im Labornetz.
- Auffüllen der Flüssiggastanks. Überprüfung der Füllstände über V4 bis V7.
- Absperren der Ventile V21 und V23 der Flüssiggasdosierung.
- Rückstellen der Notabschaltung und somit Öffnen der Sicherheitsventile V12 V15 und V24.
- Sicherstellung der Korrekten Stellung von V11, V14 und V17.
- Öffnen der Absperrventile V1 bis V3.
- Inbetriebnahme der Flüssiggaskompression F004 und Sicherstellung des Drucks im Kompressionskreislauf.
- Einschalten der Begleitbeheizung der Rohrleitungen und der Heizung der Probenschleife.
- Einschalten des Verdampferreglers.
- Inbetriebnahme des Online-Gaschromatographen.

Anschließend wird der Katalysator im Handschuhkasten unter Argonatmosphäre in den eingeschleusten Katalysatorkorb eingefüllt und in einem Schraubgefäß an den Laborstand gebracht. Unter einem Gegenstrom an Inertgas wird der Korb in den Reaktor eingebaut, dieser verschraubt und das Thermoelement befestigt. Die nun verschlossene Apparatur wird in einem Drucktest mit 25 bar Helium auf Dichtheit geprüft. Hierzu wird über das Bypassventil V10 manuell Helium aufgepresst. Nach dessen Bestehen wird die Heizmanschette befestigt, der Reaktor über ein Öffnen von V28 auf Atmosphärendruck gebracht und die Vorbehandlung des Katalysators wie in Kapitel 4.2.6 beschrieben durchgeführt. Zwischen den einzelnen Prozeduren wird der Reaktorinhalt über den Massendurchflussregler F001 mit einem minimaler Heliumstrom von  $5 \text{ ml}_\text{N} \text{ min}^{-1}$  inert gehalten.

## Starten des Versuches

Das eigentliche Experiment wird begonnen, indem die Temperatur und der Druck für das Anfahren des Katalysators sowie der Inertgasstrom für die Rotorwelle auf den gewünschten Wert eingestellt wird. Die chemische Reaktion wird schließlich durch Einstellung der Edukt-Flüsse über F001, F003 und F005 sowie Öffnen der Ventile V21 und V23 gestartet. Je nach Gesamtvolumenstrom wird der Zieldruck nach 5 bis 20 Minuten erreicht. Während den ersten 2 Stunden des Versuchs wird die Probenschleife V25



---

so beschaltet, dass das den Reaktor einströmende Gasgemisch analysiert wird. Nach drei repräsentativen Messungen wird die Beschaltung auf das Ausgangsgemisch umgestellt und bis zum Erreichen der Stationarität so belassen.

Weitere Reaktionsbedingungen wurden untersucht, indem andere Reaktionsbedingungen in der Anlage eingestellt wurden. Auch hier wurden nach der Umstellung zunächst Proben vom Eingangsstrom analysiert. Es wurde etwa 3 Stunden bis zum erneuten Einstellen des stationären Zustandes gewartet, gefolgt von drei repräsentativen Messungen des Ausgangsgemisches.

## **Stoppen des Versuchs**

Zur Beendigung des Experimentes wurde zunächst der Zulauf von 1-Buten durch Schließen des Corioliskraft-Massendurchflussreglers F004 gestoppt. Zusätzlich werden die Ventile V21 und V23 geschlossen. Die Sollwertvorgabe für den Reaktorruck wurde auf Atmosphärendruck gestellt und der Reaktorinhalt über V28 kontrolliert in die Abgasleitung des Laborabzuges geleitet. Ebenso wird die Reaktorheizung ausgestellt. Die Begleitbeheizungen und die Heizung des Probenschleifenventils V26 bleiben zur Vermeidung von Kondensation in den Rohrleitungen eine Stunde auf Temperatur. Nach etwa fünfminütigem Spülen der Leitungen mit Synthesegas werden die Permanentgasflüsse über F002 und F003 ebenfalls gestoppt und die Zuleitung zusätzlich über die Absperrventile V2 und V3 unterbrochen. Wichtig ist es, den Inertgasstrom der Rotorwelle weiter aufrecht zu erhalten, da sich im Reaktor noch Edukte befinden können. Nach Abkühlen auf etwa 30 °C wird der Reaktor schließlich geöffnet und der Katalysatorkorb in dem Schraubgefäß an eine Analysenwaage transportiert. Dort wird das Katalysatorpulver nach Öffnen des Korbes unter Luft gewogen und in ein Schnappdeckelgefäß zur weiteren Aufbewahrung umgefüllt.

Als letzter Schritt wurde das Reaktorgefäß, das Thermoelement sowie die Einzelteile des Katalysatorkorbes mit Aceton gereinigt und letztere 30 Minuten im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

---

## 4.3 Analytik

---

### 4.3.1 Stickstoffphysisorption

---

Einige in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden mittels Stickstoffphysisorptionsmessungen hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens vermessen. Hierbei wurden sowohl Träger, geträgerte ionische Flüssigkeit als auch *SILP*-Katalysatoren vor und nach der Reaktion untersucht. Durchgeführt wurden diese Messungen mittels der *Sorptomatic Modell SO 1900* von *Fisons Instruments SpA*. Hierfür wurde eine Bürette im Geräteofen bei 200 °C und 1,7 Pa ausgeheizt. Vor dem Einfüllen der Proben wurde die Masse der Bürette für die spätere Ermittlung der effektiven Probenmasse bestimmt. Etwa 50 bis 150 Gramm einer Probe wurden nach der thermischen Vorbehandlung bei 30 bis 200 °C und 1,7 Pa in der evakuierten Bürette eingewogen. Anschließend wurde die Probenraum evakuiert und auf 77 K abgekühlt woraufhin die Sorptionsmessung mit 20–30 Druckpunkten bis 750 mbar durchgeführt wurde. Die Auswertung der Isothermen erfolgte schließlich durch die Methode von BRUNAUER, EMMETT und TELLER.<sup>[157]</sup>

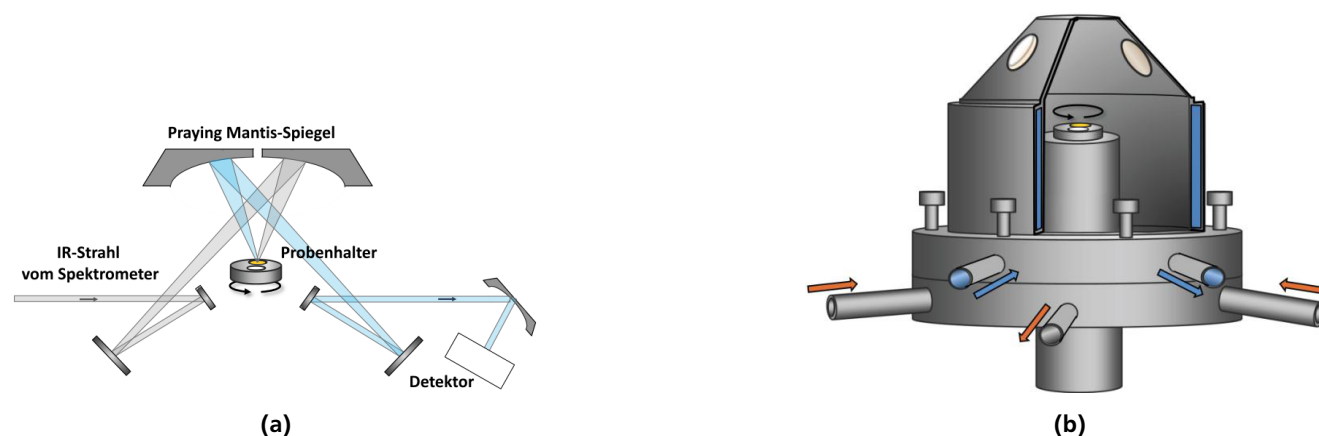
---

### 4.3.2 Infrarotspektroskopie

---

#### Apparatur

Die Beschaffenheit der Trägeroberfläche wurde mittels diffuser Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) untersucht. Zum Einsatz kam hierbei ein modifiziertes IR-Spektrometer des Typs *Bruker Equinox 55*. In den Strahlengang des Gerätes wurde eine Einbau-DRIFTS-Zelle befestigt, welche den Lichtstrahl mittels eines *Praying-Mantis* Spiegelsystems auf die Probe fokussiert, sowie das reflektierte Signal in den Detektor lenkt (Abbildung 4.10a). Die Probe wurde auf einem Drehteller mit automatisiertem Probenwechsler fixiert. Als Referenz wurde Kaliumbromid verwendet.



**Abbildung 4.10:** Schematischer Aufbau der DRIFTS-Zelle. Quelle der Abbildungen: [158].

---

## Messung

Für eine gleichmäßige Reflexion der Strahlung an der Probe ist es notwendig diese und die Referenzprobe zu mörsern. Anschließend werden beide Substanzen in jeweils eine Probenaussparung im Probenwechsler gefüllt und mit einem Spatel vorsichtig angedrückt und glattgestrichen. Die untersuchten Proben wurden sowohl bei konstanter Temperatur von 40 °C, als auch während eines Aufheizvorganges von 40 °C auf 150 °C bei einer Heizrate von 55 K h<sup>-1</sup> analysiert. In beiden Fällen wurde Probe und Referenz während der Messung mit 10 ml<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> Stickstoff durchströmt.

---

### 4.3.3 Elektronenmikroskopische Methoden

---

Um die Textureigenschaften von IL-beschichteten Trägermaterialien und *SILP*-Katalysatoren in frischem und gebrauchtem Zustand zu diskutieren wurden ausgewählte Proben mittels elektronenmikroskopischen Methoden analysiert. Da Aufnahmen mit einem TEM<sup>1</sup> für diese Art von Materialien zu geringe Kontraste aufweisen wurden die in dieser Arbeit verwendeten Aufnahmen mittels HREM<sup>2</sup> erstellt. Die hohe Schärfentiefe ermöglicht einen guten Einblick in die Beschaffenheit der Partikeloberflächen und deren Morphologie. Diese HREM-Aufnahmen wurden stellenweise noch durch ein EDX<sup>3</sup>-Mapping ergänzt, um eine Information über die Verteilung der beteiligten Elemente zu gewinnen. Diese Arbeiten wurden extern durchgeführt<sup>4</sup>.

---

### 4.3.4 Elementaranalysen

---

Die Elementgehalte der Proben wurden als externer Messauftrag mittels Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ermittelt<sup>5</sup>.

---

### 4.3.5 Temperaturprogrammierte Reduktion

---

Die temperaturprogrammierte Reduktion der *SILP*-Katalysatoren wurde in einer Versuchsanlage des Typs *TPD/R/O 1100* der Firma *Porotec* durchgeführt. Zur Analyse wurden 200 mg ungemörstertes Katalysatorpulver in einem Handschuhkasten unter Schutzgas in einen Glasreaktor überführt. Als Reduktionsmittel wurde ein synthetisches Gasgemisch aus 5 % Wasserstoff (N30, Air Liquide) in Argon (N50, Air

---

<sup>1</sup> Transmissionselektronenmikroskopie

<sup>2</sup> Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie

<sup>3</sup> Energiedispersive Röntgenspektroskopie

<sup>4</sup> Technische Universität Darmstadt, Materialwissenschaften, Fachgebiet Physikalische Metallkunde, Alarich-Weiss-Straße 2, 64287 Darmstadt, Ulrike Kunz.

<sup>5</sup> Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT), Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock, M.Sc. Anja Simmola.

Liquide) verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases betrug  $20 \text{ ml min}^{-1}$ . Die Temperatur wurde im Bereich von  $29^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $2 \text{ K min}^{-1}$  variiert. Der Wasserstoffverbrauch wurde mittels eines WLDs analysiert und automatisch aufgezeichnet.

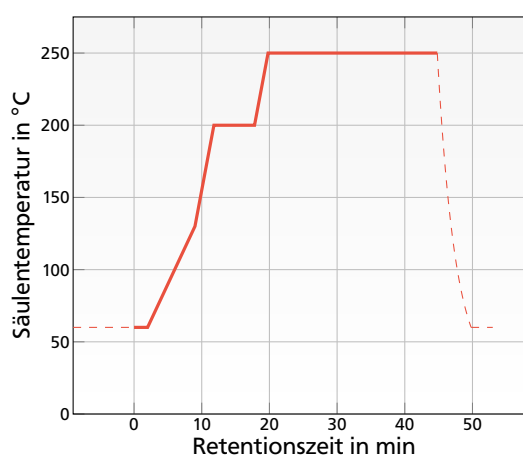
#### 4.3.6 Gaschromatographie

##### Apparatives

Die Analyse der betrachteten Gasströme in der Hydroformylierungsapparatur wurde mittels automatisierter Online-Gaschromatographie durchgeführt. Zur Auftrennung und Quantifizierung der Gas-komponenten wurde das Modell *GC-2010* des Herstellers *Shimadzu* mit Flammenionisationsdetektor verwendet. Als stationäre Phase kam eine PLOT-Säule zum Einsatz. Die in dieser Arbeit verwendeten Betriebsparameter des Chromatographen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Es wurde ein zweistufiges Temperaturprogramm (Abbildung 4.11) verwendet, um sowohl die  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe zu trennen, als auch in akzeptabler Zeit die hoch siedenden Komponenten trennen und aus der Säule austragen zu können.

**Tabelle 4.2:** Eigenschaften und Betriebsparameter des Online-Gaschromatographen.

Mobile Phase:	Art:	Helium
	Reinheit:	5.0
Stationäre Phase:	Hersteller:	Restek
	Modell:	RT-QPLOT
	Katalognummer:	19716
	Länge	30 m
	Innendurchmesser:	0,53 mm
Split:	Temperatur:	$200^\circ\text{C}$
	Lineargeschwindigkeit:	$70 \text{ cm s}^{-1}$
	Splitverhältnis:	5
	Spülgas:	Helium
	Spülgasstrom:	$40 \text{ ml min}^{-1}$
FID:	Temperatur:	$280^\circ\text{C}$
	Wasserstoffstrom:	$40 \text{ ml min}^{-1}$
	Luftstrom:	$400 \text{ ml min}^{-1}$
	Makeupstrom:	$30 \text{ ml min}^{-1}$
	Abtastdauer:	40 ms
Probenschleife:	Volumen:	$10 \mu\text{l}$
	Rückstellzeitpunkt:	2 min

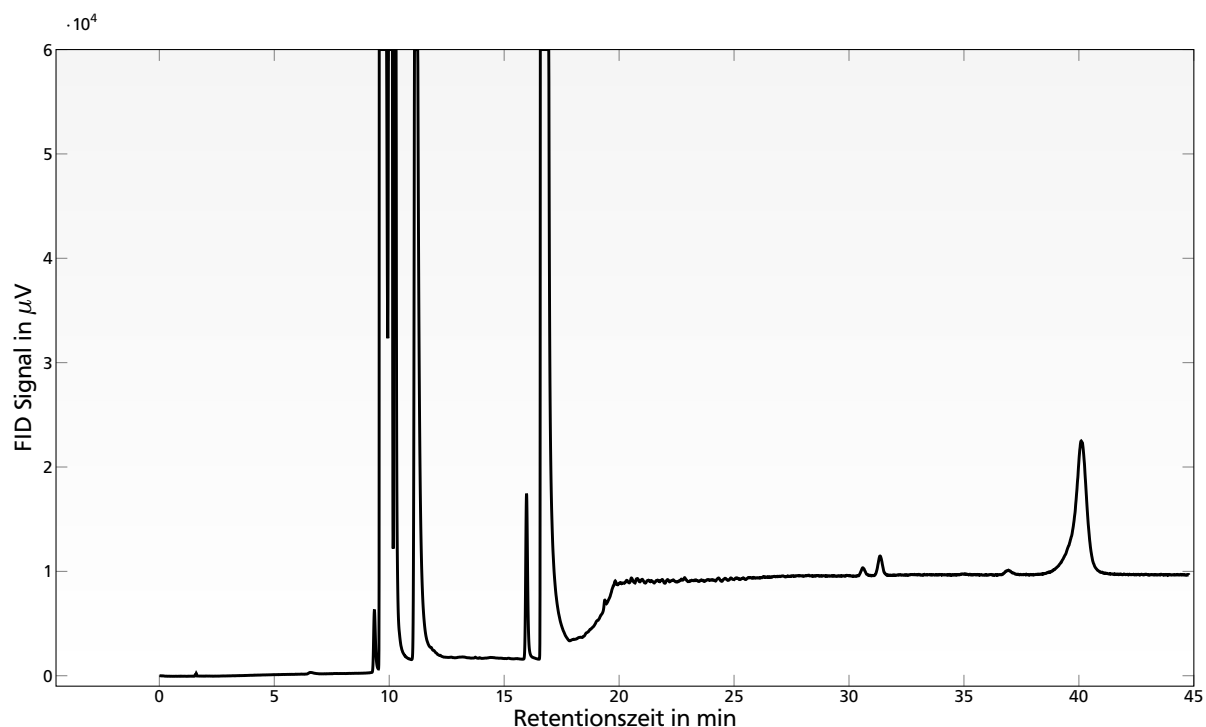


**Abbildung 4.11:** Temperaturprogramm für die gaschromatographische Auftrennung der beteiligten Komponenten.

##### Qualität der Trennung

Ein Chromatogramm eines Produktgasgemisches während einer Hydroformylierungsreaktion ist in Abbildung 4.12 beispielhaft dargestellt. Hierbei sind drei Bereiche zu erkennen. Im Zeitfenster von 9 bis 12 Minuten eluieren die Verbindungen der  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe sowie Propan und der interne Standard Neopentan. Hierbei sind die relevanten Komponenten 1-Buten, *n*-Butan, *cis*- und *trans*-2-Buten. Diese sind allerdings nicht basisliniengetrennt. Eine Quantifizierung der Peakflächen zieht daher eine

mathematische Nachbehandlung der Messdaten nach sich, welche in Kapitel 4.5.1 ausführlich erläutert wird. Im Retentionszeitraum von 15,5 bis 18 Minuten werden die beiden Produkte 2-Methylbutyraldehyd und Valeraldehyd basisliniengetreunt und mit minimalem Tailing detektiert. Im Bereich ab 30 Minuten eluieren schließlich die hoch siedenden C10-Aldolkondensate bzw. Aldoladdukte in vier erkennbaren Signalen. Die genaue strukturelle Zusammensetzung dieser Hochsieder ist nicht bekannt. Daher werden diese Verbindungen ihrer Retentionszeit aufsteigend als Hochsieder 1 bis 4 bezeichnet. Längerkettige Aldehydfolgeprodukte sowie Polymere sind auch bei längerer Laufzeit der Chromatographie nicht detektierbar. Die Retentionszeiten aller relevanten Verbindungen sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.



**Abbildung 4.12:** Beispielchromatogramm eines Produktgasgemisches bei der Hydroformylierung von 1-Buten.

**Tabelle 4.3:** Retentionszeiten der zugeordneten Verbindungen.

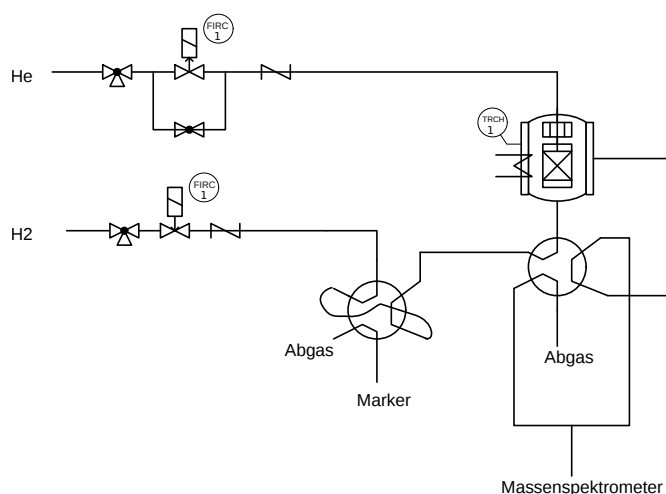
Retentionszeit [min]	Verbindung
9,4	Propan
9,7	1-Buten
10,0	<i>n</i> -Butan
10,1	<i>cis</i> -2-Buten
10,3	<i>trans</i> -2-Buten
11,2	Neopentan
16,1	2-Methylbutyraldehyd
16,7	Valeraldehyd
30,6	Hochsieder 1
31,3	Hochsieder 2
36,9	Hochsieder 3
40,1	Hochsieder 4

## 4.4 Verweilzeituntersuchungen

### 4.4.1 Experimenteller Aufbau

Der in dieser Arbeit eingesetzte BERTY-Reaktor wurde hinsichtlich seines Verweilzeitverhaltens untersucht. Prinzipiell besteht die Möglichkeit dieses durch Stoß- oder Verdrängungsmarkierungen zu ermitteln. Beide Methoden haben Vor- und Nachteile, so dass je nach Einsatzzweck entschieden werden muss. Im Falle des BERTY-Reaktors wurde aufgrund des simpleren Versuchsaufbaus die Stoßmarkierung vorgezogen. Zusätzlich verändern sich bei dieser die fluiddynamischen Eigenschaften des Gases weniger, was einen zusätzlichen systematischen Fehler vermeidet.

Der schematische Aufbau dieses Experimentes ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Er besteht aus den drei Hauptkomponenten Injektor, Reaktor und Detektor. Diese können über die Stellung des 6-Wege-Ventils V2 in definierter Reihenfolge durchströmt werden, so dass der Detektor wahlweise vor oder nach dem Reaktor geschaltet ist. Der Reaktor wird kontinuierlich mit einem Wasserstoffstrom durch den Bodeneinlass des Gehäuses durchströmt, während über die Rotorwelle ein Helium-Spülgasstrom geleitet wird. In die Wasserstoffzuleitung ist ein 6-Wege-Ventil mit einer  $25\ \mu\text{l}$  Probenschleife als Injektor angebracht, welche über eine Zuleitung mit Markersubstanz befüllt werden kann. Dies geschieht manuell mittels einer über einen Silikonschlauch angebrachten Kunststoffspritze. Die verwendeten Pulssubstanzen Argon und *n*-Butan wurden kontinuierlich mittels eines Pfeiffer Vacuum OmniStar GSD 301 O2 Quadrupolmassenspektrometers detektiert und mit einer Messauflösung von einer Sekunde aufgezeichnet. Es wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen, Rotordrehzahlen und Drücken durchgeführt. Erstere wurden über das Steuerungsmodul des BERTY-Reaktors gesteuert, während der Druck über einen Vordruckregler am Reaktorausgang geregelt wurde.



**Abbildung 4.13:** Experimenteller Aufbau zur Durchführung von Stoßmarkierungen zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens des BERTY-Reaktors.

---

#### 4.4.2 Ermittlung der Verweilzeitverteilung

---

Das Ausgangssignal bei einer Stoßmarkierung stellt eine mathematische Faltung des Eingangssignals mit der Verweilzeitverteilung des durchströmten Bauteils als Faltungsfunktion dar. Im Idealfall ist das Eingangssignal ein unendlich schmaler DIRAC-Puls. In diesem Fall ist das gemessene Antwortsignal identisch mit der Verweilzeitverteilung. Da die Markersubstanz eine detektierbare Menge an Teilchen besitzen muss, hat sie in der Probenschleife eine endliche Austragszeit. Dies führt im besten Fall zu einer Rechteckfunktion, die meist noch durch Schaltvorgänge sowie Diffusions- bzw. Dispersionseffekte verbreitert wird. Im Falle einer solchen nicht-idealen Signalfunktion  $S(t)$  gilt

$$A(t) = (S * w)(t) = \int S(t)w(t - \tau)d\tau. \quad (4.1)$$

Die Verweilzeitverteilung lässt sich hierbei durch Dekonvolution ermitteln. Im vorliegenden Experiment ist allerdings die Form des Eingangssignals nicht bekannt. Hinzu kommt noch, dass Rohrleitungen und Detektor eine eigene Verweilzeit  $w_L(t)$  und  $w_D(t)$  besitzen, so dass sich das gemessene Signal aus einer Überlappung mehrerer Faltungsoperationen zusammensetzt:

$$A'(t) = (S * w_L * w_D * w_R)(t) \quad (4.2)$$

Daher wurde durch Umschalten des 6-Wege-Ventils zusätzlich das Antwortsignal vor dem Reaktor bestimmt.

$$E'(t) = (S * w_L * w_D)(t) \quad (4.3)$$

Da für Faltungsoperationen sowohl das Kommutativ- als auch Assoziativgesetz gilt, kann man vereinfachend schreiben:

$$A'(t) = (E' * w_R)(t) \quad (4.4)$$

Die Reaktorverweilzeit wurde somit als Entfaltung der Messungen vor und nach dem Reaktor erhalten. Dies wurde numerisch mit der Software *Origin* durchgeführt.

---

## 4.5 Auswertung der Messdaten

---

### 4.5.1 Entfaltung der C<sub>4</sub>-Signale

---

#### Methodische Vorgehensweise

Wie bereits in Kapitel 4.3.6 erwähnt müssen die vier C<sub>4</sub>-Signale für eine Einzelbestimmung mathematisch freigestellt werden. Hierbei werden für die Beschreibung der Signalformen verschiedene literaturbekannte und empirisch ermittelte Signalfunktionen verwendet. Das gemessene Gesamtsignal wird als eine Linearkombination solcher Einzelsignalfunktionen approximiert. Die Wahl der jeweiligen Funktion und die Verwendung mancher Funktionsparameter in mehreren Funktionen wurde empirisch getroffen, um die Zahl der zu schätzenden Parameter klein zu halten. So wird ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und numerischem Aufwand erzielt.

Ein Sonderfall stellt die Beschreibung des 1-Buten Signals dar, für welches keine ausreichend genaue oder im Überschneidungsbereich im Vergleich zu den anderen C<sub>4</sub>-Signalen nur sehr stark abweichende Funktionen gefunden werden konnten. Daher kann in der gemeinsamen Parameterschätzung die 1-Buten-Fläche nicht direkt bestimmt werden. Da die Signalfläche des 1-Butens die angrenzenden Fremdsignale um mehrere Größenordnungen übertrifft, wird die 1-Buten-Fläche indirekt bestimmt. Als Annahme wird getroffen, dass das überlagerte Messsignal ausschließlich von den Komponenten 1-Buten, *n*-Butan, *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten zustande kommt. Die 1-Buten-Fläche wird hierbei nach Bestimmung der Signalflächen der drei letztgenannten Komponenten als Differenz des überlagerten Messsignals zu der Summe der Einzelflächen berechnet. So wird für die 1-Buten-Signalform eine Reihe nach EDGEWORTH und CRAMÉR verwendet welche bei der Beschreibung der absoluten Signalform und -fläche fehlschlägt, allerdings den signifikanten Teil des abfallenden Schenkels des 1-Buten-Signals sehr gut beschreiben kann. In diesem Retentionsbereich liegen auch die weiteren C<sub>4</sub>-Komponenten, welche somit separiert und quantifiziert werden können. Folglich geht es primär darum, die Signalflächen von *n*-Butan, *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten exakt zu ermitteln. Die für deren Auswertung gewählten Funktionen sind eine symmetrische sowie eine asymmetrische Doppel-Sigmoidalfunktion (Anhang, Kapitel 6).

#### Parameterschätzung für Chromatogramme des Produktgases

Die Parameterschätzung der Signale in Chromatogrammen von Produktgasproben wurde folgendermaßen durchgeführt. Für die Beschreibung des 1-Buten-Schenkels wurde die EDGEWORTH-CRAMER-Funktion verwendet. Hierbei wurde der freie Parameter  $y_0$  welcher den Grundwert der horizontalen Basislinie darstellt vorab als Ordinatenwert bei der Retentionszeit 11,0 min konstant gehalten. Für die drei weiteren C<sub>4</sub>-Signale wurde jeweils eine asymmetrische Doppel-Sigmoidalfunktion eingesetzt, wobei der Ordinatenabschnitt  $y_0$  dort jeweils gleich Null gesetzt wurde, da die Basislinienverschiebung bereits

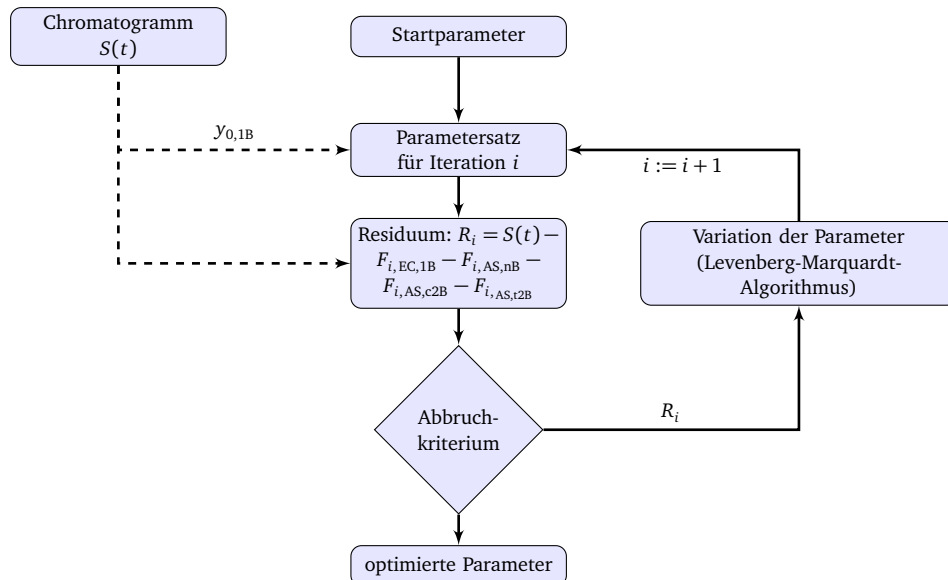


von der 1-Buten-Funktion beschrieben wird. Für die Linearkombination der kumulierten Signale ergibt sich somit die Funktion

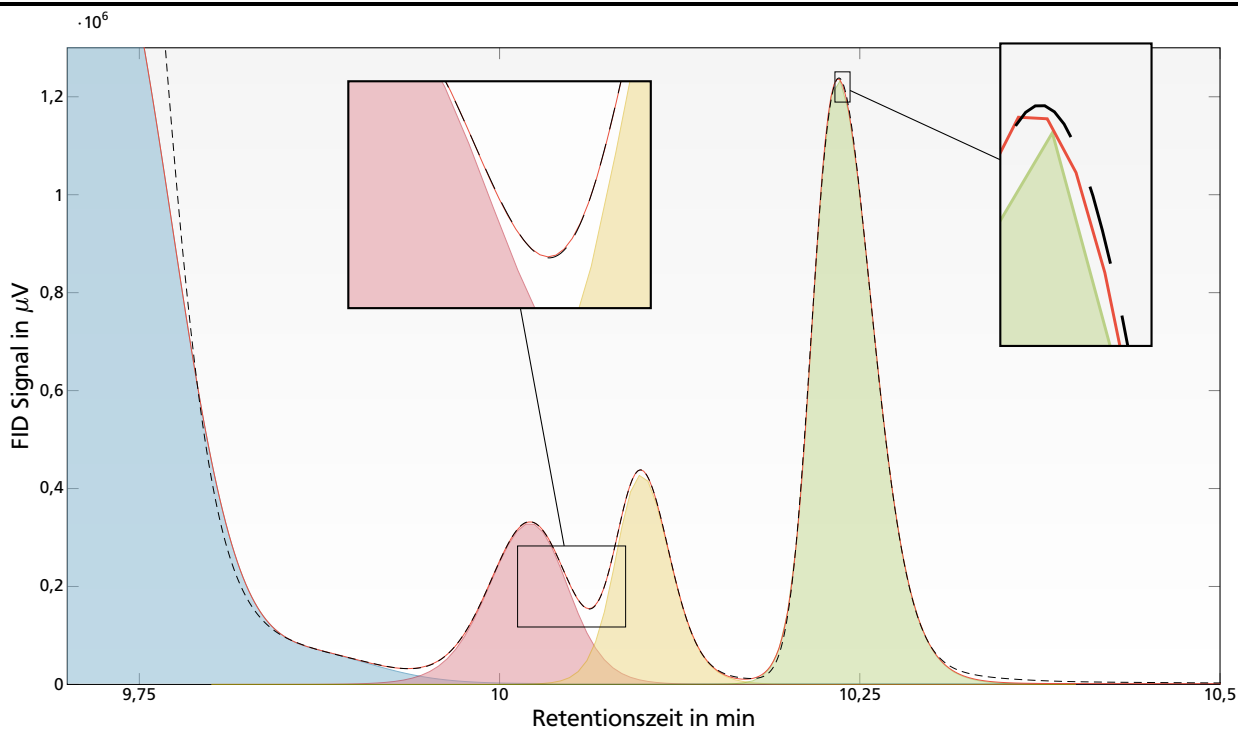
$$\begin{aligned}
 F_{\text{sum}} = & F_{\text{EC},1\text{B}}(x_{\text{c},1\text{B}}, A_{1\text{B}}, w_{1\text{B}}, a_{3,1\text{B}}, a_{4,1\text{B}}) \\
 & + F_{\text{AS},\text{nB}}(x_{\text{c},\text{nB}}, A_{\text{nB}}, w_{1,\text{nB}}, w_{2,\text{nB}}, w_{3,\text{nB}}) \\
 & + F_{\text{AS},\text{c2B}}(x_{\text{c},\text{c2B}}, A_{\text{c2B}}, w_{1,\text{c2B}}, w_{2,\text{c2B}}, w_{3,\text{c2B}}) \\
 & + F_{\text{AS},\text{t2B}}(x_{\text{c},\text{t2B}}, A_{\text{t2B}}, w_{1,\text{t2B}}, w_{2,\text{t2B}}, w_{3,\text{t2B}})
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

mit 20 freien Parametern. Diese Anzahl an Parametern stellt für eine Parameterschätzung ein deutliches Problem für die Wahl der Startwerte dar. Dies wurde gelöst, indem zu Beginn der Schätzung die Parameter der einzelnen Signalfunktionen ungeachtet der Überlappung mit Nebensignalen an die entsprechenden Signale angepasst wurden und anschließend als Startwerte für die gemeinsame Schätzung dienten. Alternativ bot sich an, die geschätzten Parameter einer bereits durchgeführten Schätzung eines Vorversuches zu verwenden. Da sich die Chromatogramme von aufeinander folgenden Messungen nur geringfügig unterscheiden, kann man ausnutzen, dass die geschätzten Parameter der Vormessung sehr gut geeignete Anfangswerte für die nächste Messung darstellen. Somit mussten die Anfangswerte der Schätzung nur in wenigen Fällen manuell bestimmt werden.

Der prinzipielle Ablauf der Parameterschätzung ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Optimierung der Parameter wurde mittels des LEVENBERG-MARQUARDT-Optimierers *lsqr solve* in *Scilab 5.5.1* durchgeführt. Das Abbruchkriterium ist positiv, wenn sich der Funktionswert des Fehlerquadratsumme und die Parameter bei einem Iterationsschritt relativ um weniger als  $1 \cdot 10^{-8}$  ändern.



**Abbildung 4.14:** Ablaufplan der Parameterschätzung für die Bestimmung der Funktionsparameter zur Beschreibung der  $C_4$ -Signale in Chromatogrammen der Ausgangsgemische.

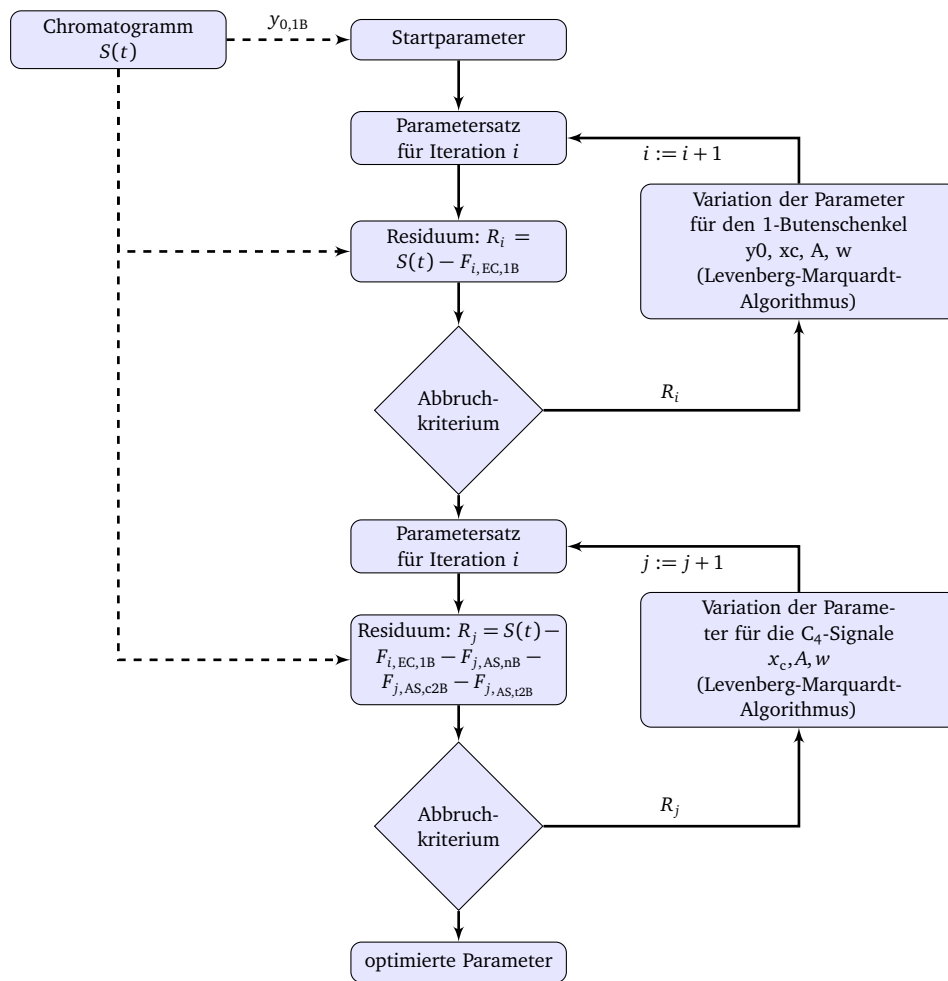


**Abbildung 4.15:** Vergleich eines Beispielchromatogramms mit der Parameterschätzung. Gasgemisch am Reaktorausgang.

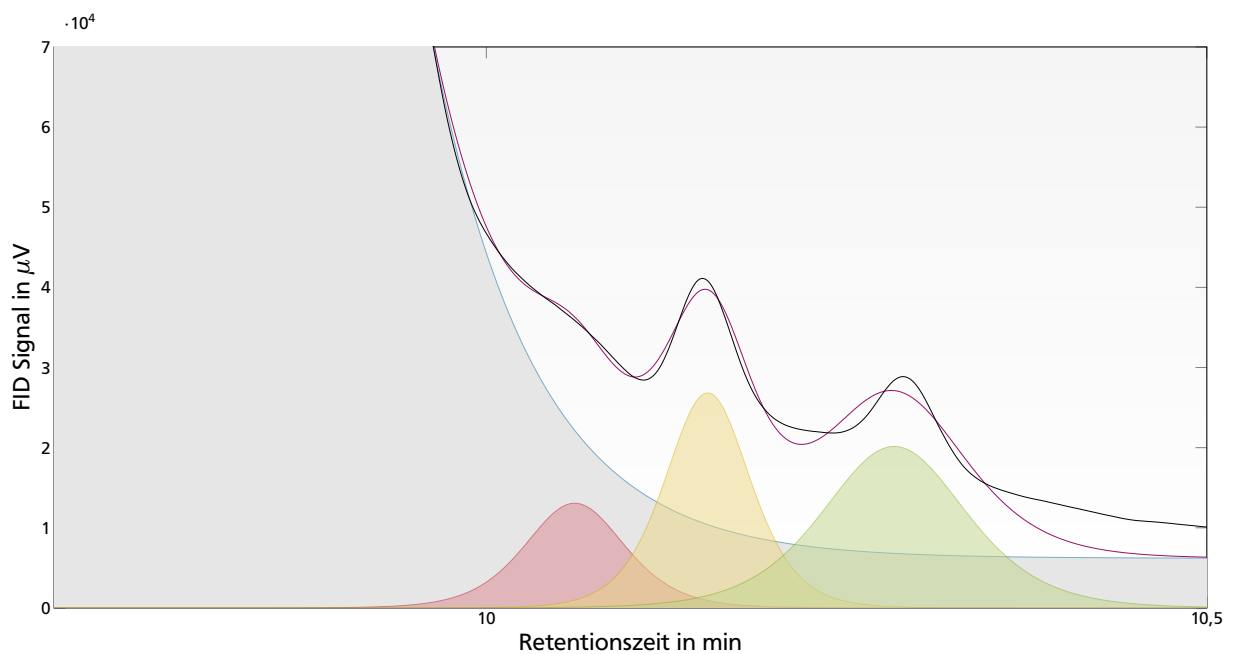
### Parameterschätzung für Chromatogramme des Eduktgases

Die Parameterschätzung für Gasgemische vor dem Reaktor gestaltet sich ein wenig aufwändiger, da das 1-Buten-Signal aufgrund des Fehlens von 1-Buten-Umsatz sehr groß ist. Wie in Abbildung 4.17 zu erkennen ist, überlagert das Tailing die  $C_4$ -Signale deutlich. Eine gemeinsame Schätzung der Funktionsparameter aller vier Signalfunktionen scheitert hier des Öfteren oder liefert keine sinnvollen Ergebnisse. Daher wird die Parameterschätzung des 1-Buten-Signals von den drei anderen getrennt vorgenommen

In einem ersten Schritt wird hierfür eine einzelne EDGEWORTH-CRAMÉR-Funktion zeitgleich in den Retentionszeiträumen von 9,95 - 9,99 min und 10,70 - 10,75 min an das Detektorsignal angepasst. Da in diesem Zeitfenster die Elution von 1-Buten dominiert, ist die Verfälschung aufgrund der ignorierten *n*-Butan-, *cis*-2-Buten- und *trans*-2-Buten-Signale vernachlässigbar. Zur Verringerung der Komplexität werden weiterhin die Funktionsparameter  $w_3$  und  $w_4$  auf Null gesetzt. Nach Bestimmung der restlichen Parameter wird die 1-Buten-Signalfunktion konstant gesetzt und die Parameterschätzung der restlichen Parameter der symmetrischen Sigmoidalfunktionen mit jeweils drei Schätzparametern nach zu 4.14 analogem Prinzip durchgeführt. Auch hier ist das Abbruchkriterium positiv, wenn sich der Funktionswert der Fehlerquadratsumme und die Parameter bei einem Iterationsschritt relativ um weniger als  $1 \cdot 10^{-8}$  ändern. Der schematische Ablaufplan der Parameterschätzung für Produktgasgemische ist in Abbildung 4.16 aufgeführt. Ein resultierendes Gesamtsignal sowie der Einzelsignale ist in Abbildung 4.17 dargestellt.



**Abbildung 4.16:** Ablaufplan der Parameterschätzung für die Bestimmung der Funktionsparameter zur Beschreibung der  $C_4$ -Signale in Chromatogrammen der Eingangsgemische.



**Abbildung 4.17:** Vergleich eines Beispielchromatogramms mit der Parameterschätzung. Gasmisch am Reaktoreingang.

## Ermittlung der Flächen

Nach der Bestimmung der Funktionsparameter werden die Flächen der C<sub>4</sub>-Substanzen *n*-Butan, *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten direkt durch Integration der verwendeten Funktionen errechnet:

$$\begin{aligned}
 A_{nB, \text{ vor}} &= \int_{0 \text{ min}}^{45 \text{ min}} F_{AS, nB}(x_{c, nB}, A_{nB}, w_{nB}) \, dt \\
 A_{nB, \text{ nach}} &= \int_{0 \text{ min}}^{45 \text{ min}} F_{AS, nB}(x_{c, nB}, A_{nB}, w_{1, nB}, w_{2, nB}, w_{3, nB}) \, dt \\
 A_{c2B, \text{ vor}} &= \int_{0 \text{ min}}^{45 \text{ min}} F_{AS, c2B}(x_{c, c2B}, A_{c2B}, w_{c2B}) \, dt \\
 A_{c2B, \text{ nach}} &= \int_{0 \text{ min}}^{45 \text{ min}} F_{AS, c2B}(x_{c, c2B}, A_{c2B}, w_{1, c2B}, w_{2, c2B}, w_{3, c2B}) \, dt \\
 A_{t2B, \text{ vor}} &= \int_{0 \text{ min}}^{45 \text{ min}} F_{AS, t2B}(x_{c, t2B}, A_{t2B}, w_{t2B}) \, dt \\
 A_{t2B, \text{ nach}} &= \int_{0 \text{ min}}^{45 \text{ min}} F_{AS, t2B}(x_{c, t2B}, A_{t2B}, w_{1, t2B}, w_{2, t2B}, w_{3, t2B}) \, dt
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Die 1-Butenfläche wird dagegen als Differenz des Chromatogrammsignals und der Summe der einzelnen C<sub>4</sub>-Flächen errechnet. Hierbei wird die 1-Buten-Fläche zwischen geeigneten Retentionszeiten welche den Peak eingrenzen durch trapezoidale Interpolation der experimentellen Messpunkte integriert. Dies setzt voraus, dass keine weiteren unentdeckten Substanzpeaks der Gesamtfläche unterliegen. Da eventuelle Substanzen nur in Spuren vorhanden sind, ist dies bei der Größe der 1-Buten-Fläche, welche mehrere Größenordnungen darüber liegt, zu vernachlässigen.

$$\begin{aligned}
 A_{1B, \text{ vor}} &= \int_{9,52 \text{ min}}^{10,9 \text{ min}} C(t) \, dt - (A_{nB, \text{ vor}} + A_{c2B, \text{ vor}} + A_{t2B, \text{ vor}}) \\
 A_{1B, \text{ nach}} &= \int_{9,52 \text{ min}}^{10,9 \text{ min}} C(t) \, dt - (A_{nB, \text{ nach}} + A_{c2B, \text{ nach}} + A_{t2B, \text{ nach}})
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

---

## 4.5.2 Bestimmung kinetischer Größen

---

Die gaschromatografische Analyse der Gasproben liefert Flächenanteile  $A_i$ , welche proportional zur Masse bzw. Stoffmenge der jeweiligen Substanz  $i$  ist. Die der Analyse zugeführte Absolutmenge an Substanz variiert je nach Messung und wird durch Größen wie Druck und Temperatur in der Probenschleife, dem Injektionsverhalten und Schwankungen im Trägergasstrom und Split beeinflusst. Zum Vergleich verschiedener Analyseergebnisse und der weiteren quantitativen Auswertung werden diese Effekte mittels des internen Standards Neopentan vergleichbar gemacht. Dies geschieht durch Umrechnung der Absolutflächen in relative Flächenanteile  $B_i$ .

$$B_i = \frac{A_i}{A_{NP}} \quad (4.8)$$

### Berechnung der Eingangsmolenströme

Die Normvolumenströme bzw. Massenströme der zudosierten Substanzen 1-Buten, Neopentan, Helium, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff sind durch die Dosierapparaturen bekannt. Für die Gase ergeben sich die Molenströme nach

$$\dot{n}_i = \frac{\dot{V}_i}{V_{m,i}} \quad (4.9)$$

und für die Flüssiggaskomponenten nach

$$\dot{n}_{1B, \text{ein}} = \frac{w_{1B} \dot{m}_{PG}}{M_{1B}} \quad (4.10)$$

$$\dot{n}_{NP, \text{ein}} = \frac{w_{NP} \dot{m}_{PG}}{M_{NP}} \quad (4.11)$$

Alle Eingangsströme der Produkte Valeraldehyd, 2-Methylbutyraldehyd sowie der Hochsieder betragen definitionsgemäß  $0 \text{ mol s}^{-1}$ .

### Berechnung der Ausgangsmolenströme

Nicht reaktive Komponenten treten unter Vernachlässigung des Verweilzeitverhaltens – gültig im stationären Zustand, aber auch im nicht-stationären Betrieb bei kleinen Konzentrationsänderungen aufgrund von Flussänderungen oder der chemischen Reaktionen – ohne eine Änderung des Massenstroms aus dem Reaktor aus:

$$\dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{ein}} \quad (4.12)$$

$$\dot{n}_{\text{He}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{He}, \text{ein}} \quad (4.13)$$

Der 1-Buten-Ausgangsstrom ergibt sich aus der Umsatzdefinition für 1-Buten:

$$\dot{n}_{1\text{B}, \text{aus}} = \dot{n}_{1\text{B}, \text{ein}} \cdot \frac{B_{1\text{B}, \text{aus}}}{B_{1\text{B}, \text{ein}}} = \dot{n}_{1\text{B}, \text{ein}} \cdot (1 - X_{1\text{B}}) \quad (4.14)$$

Die Kohlenwasserstoffe und Aldehyde errechnen sich mittels der Responsefaktoren  $f_i$  nach:

$$\dot{n}_{\text{nBu}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \cdot B_{\text{nBu}, \text{aus}} \cdot f_{\text{nBu}} \quad (4.15)$$

$$\dot{n}_{\text{c2B}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \cdot B_{\text{c2B}, \text{aus}} \cdot f_{\text{c2B}} \quad (4.16)$$

$$\dot{n}_{\text{t2B}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \cdot B_{\text{t2B}, \text{aus}} \cdot f_{\text{t2B}} \quad (4.17)$$

$$\dot{n}_{2\text{MBA}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \cdot B_{2\text{MBA}, \text{aus}} \cdot f_{2\text{MBA}} \quad (4.18)$$

$$\dot{n}_{\text{VA}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \cdot B_{\text{VA}, \text{aus}} \cdot f_{\text{VA}} \quad (4.19)$$

$$\dot{n}_{\text{HS1}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \cdot B_{\text{HS1}, \text{aus}} \cdot f_{\text{HS1}} \quad (4.20)$$

$$\dot{n}_{\text{HS2}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \cdot B_{\text{HS2}, \text{aus}} \cdot f_{\text{HS2}} \quad (4.21)$$

$$\dot{n}_{\text{HS3}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \cdot B_{\text{HS3}, \text{aus}} \cdot f_{\text{HS3}} \quad (4.22)$$

$$\dot{n}_{\text{HS4}, \text{aus}} = \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \cdot B_{\text{HS4}, \text{aus}} \cdot f_{\text{HS4}} \quad (4.23)$$

Da keine GC-Flächen für Wasserstoff verfügbar waren wurden dessen Molenströme über eine Wasserstoffatombilanz abgeschätzt:

$$\sum_{\text{H-Träger}} \sigma_{\text{H}, i} \dot{n}_{j, \text{ein}} = \sum_{\text{H-Träger}} \sigma_{\text{H}, i} \dot{n}_{j, \text{aus}} \quad (4.24)$$

nach Umstellen ergibt sich

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{H2}, \text{aus}} = & \frac{1}{2} \left( 2 \dot{n}_{\text{H2}, \text{ein}} + 8 \dot{n}_{1\text{B}, \text{ein}} + 10 \dot{n}_{\text{nBu}, \text{ein}} + 8 \dot{n}_{\text{c2B}, \text{ein}} + 8 \dot{n}_{\text{t2B}, \text{ein}} + 12 \dot{n}_{\text{NP}, \text{ein}} \right) \\ & - \left( 8 \dot{n}_{1\text{B}, \text{aus}} + 10 \dot{n}_{\text{nBu}, \text{aus}} + 8 \dot{n}_{\text{c2B}, \text{aus}} + 8 \dot{n}_{\text{t2B}, \text{aus}} + 12 \dot{n}_{\text{NP}, \text{aus}} \right. \\ & \left. + 10 \dot{n}_{2\text{MBA}, \text{aus}} + 10 \dot{n}_{\text{VA}, \text{aus}} + \sum_x 20 \dot{n}_{\text{HSx}, \text{aus}} \right) \end{aligned} \quad (4.25)$$

Analog hierzu wird der Ausgangsmolenstrom von Kohlenstoffmonoxid über eine Carbonylbilanz abgeschätzt. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass Carbonylgruppen während Reaktionen nur übertragen und nicht hydriert werden. Da keine Alkohole entdeckt wurden kann diese Annahme als erfüllt angesehen werden.

$$\sum_{\text{CO-Träger}} \sigma_{\text{CO},i} \dot{n}_{j,\text{ein}} = \sum_{\text{CO-Träger}} \sigma_{\text{CO},i} \dot{n}_{j,\text{aus}} \quad (4.26)$$

Man erhält

$$\dot{n}_{\text{CO},\text{aus}} = \dot{n}_{\text{CO},\text{ein}} - \left( \dot{n}_{\text{VA},\text{aus}} + \dot{n}_{\text{2MBA},\text{aus}} + \sum_x 2 \dot{n}_{\text{HSx},\text{aus}} \right) \quad (4.27)$$

### Berechnung der Molenbrüche

Die Gasphasenmolenbrüche der Verbindungen ergeben sich aus

$$y_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum_j \dot{n}_j} \quad (4.28)$$

### Berechnung der Ausbeuten, des Umsatzes und der Selektivitäten

Da die betrachteten Produkte theoretisch aus allen C<sub>4</sub>-Alkenen gebildet werden können, erfolgt die Berechnung der Ausbeuten allgemein aus

$$Y_i = \frac{\nu_i (\dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,\text{ein}})}{\sum_{j \in \mathbb{O}} |\nu_j| \dot{n}_{j,\text{ein}}} \quad (4.29)$$

Zieht man in Betracht, dass das zugeführte 1-Buten-Gemisch eine Reinheit von über 99,6% besitzt, kann man den Anteil an Produkten, welche ausgehend von 1-Buten-fremden Edukten entstanden sind näherungsweise vernachlässigen. Somit reduziert sich die Ausbeuteberechnung auf

$$Y_i = \frac{\nu_i (\dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,\text{ein}})}{\dot{n}_{\text{1B},\text{ein}}} \quad (4.30)$$

Falls nicht explizit vermerkt, bezieht sich der Umsatz auf 1-Buten. Dessen Berechnung kann auf zwei Arten erfolgen. Einerseits über die Abnahme von 1-Buten:

$$X = 1 - \frac{\dot{n}_{\text{1B},\text{aus}}}{\dot{n}_{\text{1B},\text{ein}}} \quad (4.31)$$

Unter der Annahme, dass keine unbekannten Produkte unterschlagen wurden, kann der Umsatz alternativ über die 100%-Methode<sup>6</sup> abgeschätzt werden:

$$X = \sum_{i \in \mathbb{P}} Y_i \quad (4.32)$$

Die Selektivitäten ergeben sich letztendlich aus

$$S_i = \frac{Y_i}{X} \quad (4.33)$$

### Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Änderung der Stoffmengenströme rührt vom Verbrauch oder der Bildung der betrachteten Moleküle in chemischen Reaktionen her. Die global betrachtete Stoffmengenänderung ist daher eine Bruttoreaktionsgeschwindigkeit aus der Überlagerung mehrerer Parallel- und Teilreaktionen:

$$r_{\text{brutto},j} = \sum_{i \in \mathbb{R}} r_{i,j} = \dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,\text{ein}} \quad (4.34)$$

Oder als intensive Größe

$$r_{\text{m,brutto},j} = \frac{1}{m_{\text{Kat}}} (\dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,\text{ein}}) \quad (4.35)$$

Weiterhin kann die Turn-Over-Frequency *TOF* als ein weiteres Maß der katalytischen Aktivität und der Güte des Katalysators berechnet werden:

$$TOF_j = \frac{r_{\text{m,brutto},j}}{M(\text{Rh}) \cdot w_{\text{Rh,Kat}}} \quad (4.36)$$

### Abschätzung der Responsefaktoren

Die Responsefaktoren beschreiben die Ionisierungsfähigkeit eines Moleküls in der FID-Flamme und den daraus resultierenden elektrischen Signalbeitrag. Häufig werden in der Literatur Responsefaktoren für ausgewählte Detektortypen angegeben. Dennoch sind die einzelnen Faktoren aufgrund von Nichtlinearitäten in geringem Maße von Konzentrationen und Fremdkomponenten abhängig und unterscheiden sich von Messung zu Messung. Daher wurden die Responsefaktoren für drei Versuche numerisch abgeschätzt, indem mittels einer Fehlerquadratminimierung der Umsatz – errechnet über die 1-Butenabnahme – sowie die Summe der Ausbeuten angenähert wurden.

<sup>6</sup> Annahme: alle detektierten Substanzen bilden 100 % der Zusammensetzung ab.



$$\text{Min} \left[ \left( X_{1B} - \sum_{i \in \mathbb{P}} Y_i \right) / X_{1B}, \quad f_{\text{Ald}}, f_{C4} \right] \quad (4.37)$$

Hierbei wurden die Responsefaktoren der Aldehyde und Aldolprodukte sowie die der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe als jeweils konstant betrachtet.

$$\begin{aligned} f_{C4} &= f_{1B} = f_{c2B} = f_{t2B} = f_{nB} \\ f_{\text{Ald}} &= f_{VA} = f_{2MBA} = f_{HS} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

**Tabelle 4.4:** Parametergeschätzte Responsefaktoren zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

	$f_{C4}$	$f_{\text{Ald}}$
Versuch 20141105	1,422	1,134
Versuch 20141128	1,415	1,116
Versuch 20141211	1,267	1,188
Mittelwert	1,368	1,146



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Träger- und Katalysatoreigenschaften

#### 5.1.1 Textureigenschaften des unbeladenen Trägermaterials

Bevor die Eigenschaften von geträgerter Ionischer Flüssigkeit oder von *SILP*-Katalysatoren diskutiert werden, sollten die Textureigenschaften des unbeladenen Trägermaterials bekannt sein. Wie schon in Kapitel 3 beschrieben wurde, handelt es sich bei dem in dieser Arbeit verwendeten Träger um das hoch poröse Kieselgel 100, das im Lagerungszustand im Luftkontakt steht. Aufgrund der starken Hygroskopie, verursacht durch das polare Material und die große spezifische Oberfläche, ist es vor der Verarbeitung mit Wasser und anderen adsorbierenden Substanzen aus der Luft belegt. Diese müssen vor einer weiteren Verwendung als *SILP*-Katalysator entfernt werden, was durch die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Kalzinierungsprozeduren geschehen ist.

Es ist bekannt, dass die Art der Kalzinierung in unterschiedlichen Textureigenschaften des reinen Trägermaterials resultiert.<sup>[159]</sup> Zur weiteren Untersuchung dieses Sachverhaltes wurden vier identische Kieselgelproben mit jeweils unterschiedlichen Temperaturprogrammen vorbehandelt. Im Anschluss wurden die Textureigenschaften der Proben mittels Stickstoffphysisorption bestimmt, welche in Tabelle 5.1 abgebildet sind.

**Tabelle 5.1:** Mittels Stickstoffphysisorption ermittelte Texturdaten eines unbeladenen Kieselgelträgers nach verschiedenen Kalzinierungsprozeduren. Siehe Tabellen 6.5 bis 6.8 im Anhang.

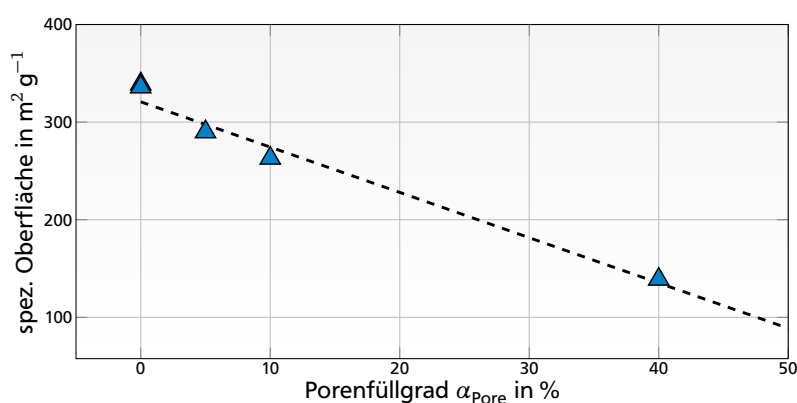
Kalzinierungsprogramm	max. Temp. [°C]	Dauer [h]	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
KAL2	150	3	335	0,95
KAL3	600	5	345	1,01
KAL4	600	18	339	1,00
KAL1	600	18	362	0,99

Die Untersuchungen zeigen, dass die Proben mit 600 °C Maximaltemperatur ein gleiches Porenvolumen von 1 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> aufweisen. Dagegen erreicht die nur bis 150 °C aufgeheizte Probe ein um 5 % niedrigeres Volumen. Diese Differenz ist auf die unvollständige Entfernung von adsorbiertem und in den Poren befindlichen Wassers zurückzuführen, da Sintervorgänge des Trägermaterials das Volumen reduzieren würden. Im Vergleich der spezifischen Oberflächen ist kein eindeutiger Trend erkennbar, jedoch zeigt die mittels Methode KAL1 kalzinierte Probe hierbei den größten Wert, so dass die weitere Präparation der in dieser Arbeiten verwendeten *SILP*-Katalysatoren mit dieser Vorbehandlungsmethode durchgeführt wurde.

## 5.1.2 Spezifische Oberfläche und Porosität geträgerter IL-Systeme

### Einfluss der Beladung auf geträgerte IL-Systeme

Der Einfluss der Beladung eines Kieselgelträgers Silica 100 mit der Ionischen Flüssigkeit [BMIM][NTf<sub>2</sub>] auf die spezifische Oberfläche wurde untersucht. Hierzu wurde diese in einer Stickstoffphysisorptionsapparatur für vier Proben mit Beladungen von  $\alpha_{\text{Pore}} = 5\% - 40\%$  ermittelt. Die in Abbildung 5.1 dargestellten Messergebnisse zeigen einen Abnahme der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Beladung. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang beider Größen von der Beladung, der im Einklang mit den Ergebnissen von LEMUS *et al.* für ähnliche Trägermaterialien steht.<sup>[159]</sup>



**Abbildung 5.1:** Einfluss der spezifischen Oberfläche von der Beladung eines porösen Kieselgelträgers mit Ionischer Flüssigkeit.

### Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Textureigenschaften

Weiterhin wurden die Texturdaten eines Träger/IL-Systems bei verschiedenen Vorbehandlungseinflüssen am Stickstoffphysisorptionsgerät untersucht. Eine zweistündige Vorbehandlung bei 200 °C und Hochvakuum zeigt eine Vergrößerung des Porenvolumens bei gleichzeitiger Abnahme der spezifischen Oberfläche gegenüber einer Vorbehandlung bei Raumtemperatur der selben Dauer. Aufgrund der Verwendung von getrocknetem und bei 600 °C vorbehandeltem Trägermaterial ist ein Einfluss durch Verdampfungseffekte von Wasser ausgeschlossen. Daher deutet dies auf eine thermisch induzierte Texturumbildung der Ionischen Flüssigkeit auf der Trägeroberfläche hin, welche für den Einsatz im *SILP*-Katalysator einen entscheidenden Einfluss hat.

**Tabelle 5.2:** Mittels N<sub>2</sub>-Physisorption ermittelte Texturdaten des Systems [BMIM][NTf<sub>2</sub>]/Silica100. Vorbehandlung des Trägers bei 600 °C,  $\alpha_{\text{Pore}} = 40\%$ , Lösemittel bei Imprägnierung: Methanol.

Temperatur [°C]	Dauer [h]	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
25	6	151	0,417
200	6	139	0,482

## Einfluss der Textureigenschaften eines *SILP*-Katalysators vom Einsatz im Reaktor

Analog zum geträgerten IL-System wurden die Textureigenschaften eines *SILP*-Katalysators untersucht. Hierbei sind die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen vor Aufbringen der Beladung, nach der Synthese und nach dem Einsatz im Reaktor aufzeigt. Auffällig ist die starke Zunahme des Porenvolumens nach Einsatz des Katalysators.

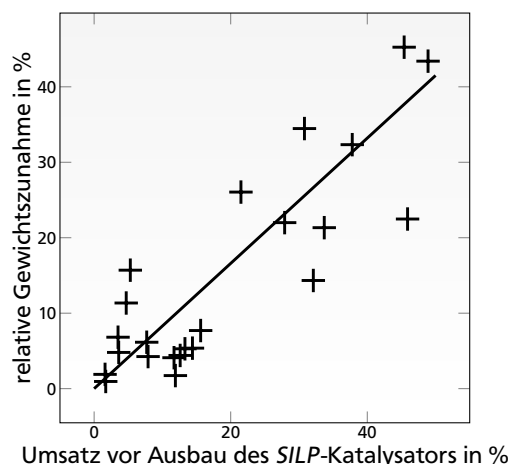
**Tabelle 5.3:** Mittels  $N_2$ -Physisorption ermittelte Texturdaten eines *SILP*-Katalysators vor- sowie nach Einsatz im Reaktor und seines Trägermaterials. Zusammensetzung *SILP*-Katalysator: [EMIM][NTf<sub>2</sub>] / Kieselgel 100, Benzpinakolligand,  $\alpha_{\text{Pore}} = 0,1$ ,  $w = 0,2\%$ ,  $L/Rh = 10:1$ , Stabilisator/Ligand 4:1.

Probe	$\alpha_{\text{Pore}}$ [%]	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
Träger, unbeladen	0	362	0,99
frischer <i>SILP</i> -Katalysator	10	165	0,49
<i>SILP</i> -Kat. nach Ausbau	10	165	0,75

### 5.1.3 Füllgrad und Schichtdicke

#### Porenfüllgrad

Der Porenfüllgrad ist aufgrund fehlender *in operando* Methoden quantitativ nicht erfassbar. Daher wird das Porenflutungsverhalten *ex operando* über die Analyse der ausgebauten *SILP*-Katalysatoren qualitativ untersucht. Hierzu wurden mehrere Ausbauproben verschiedener Hydroformylierungsexperimente gewogen und eine Massezunahme aufgrund von Porenkondensation der Produkte beobachtet. Die erfassten Messwerte sind in Abbildung 5.2 als relative Gewichtszunahme des Katalysators dargestellt. Es zeigt sich, dass die Messpunkte stark streuen. Dennoch ist eine signifikante und in grober Näherung lineare Abhängigkeit der Massezunahme vom zuletzt vorherrschenden Umsatz zu erkennen.



**Abbildung 5.2:** Relative Gewichtszunahme des *SILP*-Katalysators in Abhängigkeit des zuletzt erreichten Umsatzes bezüglich 1-Buten.

#### Theoretische Schichtdicke

Aus den in Kapitel 5.1.2 ermittelten Texturdaten kann eine theoretische Filmdicke berechnet werden. Vereinfachend wird eine homogene Verteilung der Beladung und eine zylindrische Porengeometrie vorausgesetzt. Für das IL/Träger-System ([BMIM][NTf<sub>2</sub>] 40 % / Silica100, Lösemittel bei Synthese: Methanol) ergeben sich die in Tabelle 5.4 aufgelisteten Filmdicken. Diese liegen im Bereich von 1,1 bis 1,38 nm, wobei die Filmdicke bei erhöhter Vorbehandlungstemperatur einen höheren Wert aufweist.

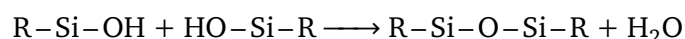
**Tabelle 5.4:** Abgeschätzte Filmdicken mit reiner IL oder Katalysatorflüssigphase geträgerter Kieselgelträger. Zusammensetzung *SILP*-Katalysator: [EMIM][NTf<sub>2</sub>] / Kieselgel 100, Benzpinakolligand,  $\alpha_{\text{pore}} = 0,1$ ,  $w = 0,2\%$ ,  $L/Rh = 10:1$ , Stabilisator/Ligand 4:1.

Probe	Zustand	Vorbehandlungstemperatur	Filmdicke
IL geträgert	frisch präpariert	25 °C	1,10 nm
IL geträgert	frisch präpariert	200 °C	1,38 nm
<i>SILP</i> -Katalysator	frisch präpariert	200 °C	0,30 nm
<i>SILP</i> -Katalysator	nach Reaktion	200 °C	1,38 nm

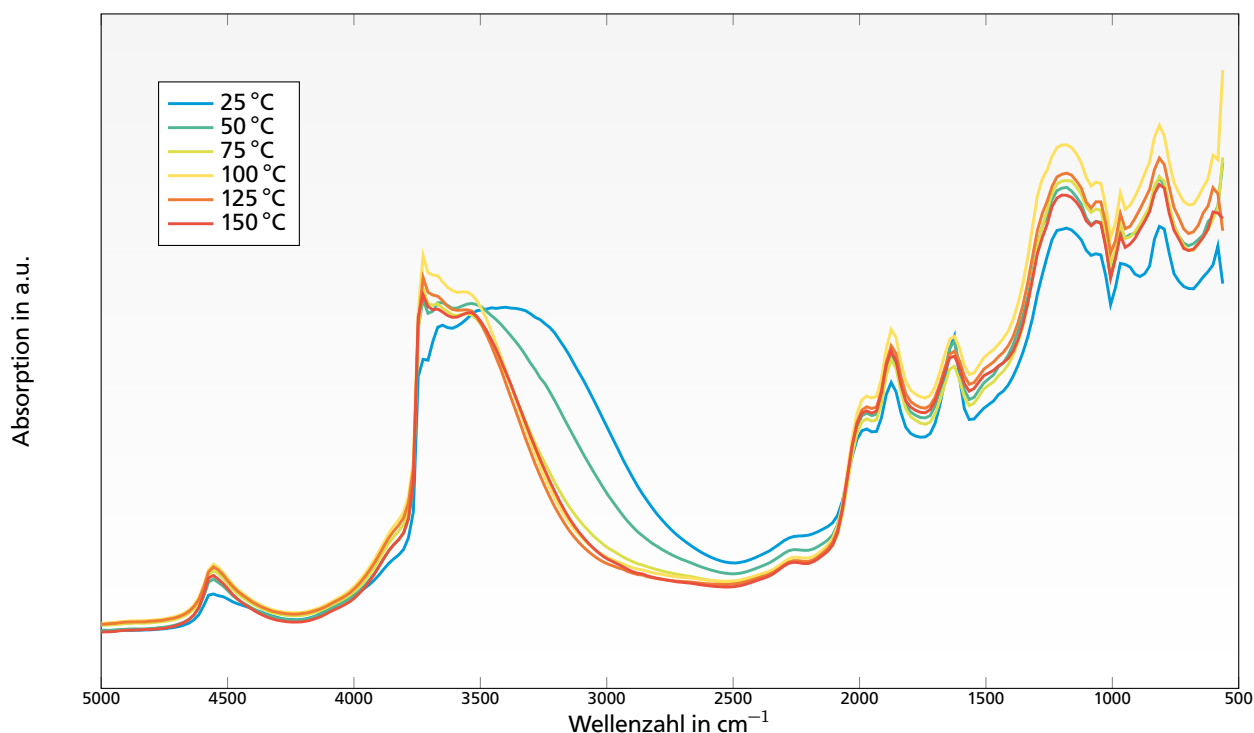
Analog hierzu ergeben sich für den fertigen *SILP*-Katalysator ([EMIM][NTf<sub>2</sub>] / Kieselgel 100, Benzpinakolligand,  $\alpha_{\text{pore}} = 0,1$ ,  $w = 0,2\%$ ,  $L/Rh = 10:1$ , Stabilisator/Ligand 4:1) Werte von 0,3 – 1,38 nm. Hierbei zeigt sich deutlich, dass das Flüssigkeitsvolumen nach der Verwendung des Katalysators in der Hydroformylierung deutlich ansteigt, und somit die Dicke der Filmschicht wachsen lässt. All diese abgeschätzten Filmdicken liegen in, bzw. unterhalb der Größe des Rh-Ligand-Komplexes. Es ist daher davon auszugehen, dass das Modell des gleichmäßig geträgerten Films mit darin gelöstem Rh-Komplex so nicht vorliegt.

#### 5.1.4 Acidität des Trägers

Kieselgel besitzt eine Vielzahl an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, von denen einige LEWIS- bzw. BRØNSTEDT-sauer wirken können. Diese aciden Gruppen stellen katalytisch aktive Zentren für vielerlei säurekatalysierte Nebenreaktionen dar. Insbesondere unerwünschte Folgereaktionen von Aldehyden durch Aldolkondensations und –additionsreaktionen werden hierdurch gefördert. Im Hinblick auf eine Optimierung der Selektivitäten und Ausbeuten von Zielprodukten sowie auf die Vermeidung hoch siedender Nebenprodukte im porösen Trägermaterial gilt es solche aciden Zentren weitestgehend zu minimieren. Es stellt sich die Frage der Art der Beeinflussung dieser Zentren, um letztendlich einen möglichst selektiven *SILP*-Katalysator zu erhalten. Bei diesen aciden Zentren handelt es sich bei reinem Kieselgel vollständig um Silanolgruppen. Hierbei wird zwischen einfach und mehrfach verbrückten OH-Gruppen unterschieden. Eine Möglichkeit diese zu beeinflussen stellt die thermische Kondensationsreaktion



dar. Dieser Vorgang wurde untersucht, indem ein unbehandelter Träger mittels *DRIFT*-Spektroskopie während einer Aufheizphase kontinuierlich analysiert wurde. Eine Gegenüberstellung von zeitlich versetzten Spektren ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Während des Aufheizens ist der Wellenzahlenbereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 2500 cm<sup>-1</sup> zunächst von einer breiten Wasserbande überlagert. Die Si-OH Schwingungen sind als schwach ausgeprägte Schulterpeaks bei 3560 cm<sup>-1</sup> und 3670 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Bei steigender Temperatur lässt sich eine Abnahme dieser Bande erkennen und somit auf die Entfernung von Wasser schließen. Ab einer Temperatur von 75 °C werden die Schwingungen Si-OH, Si-(OH)-Si

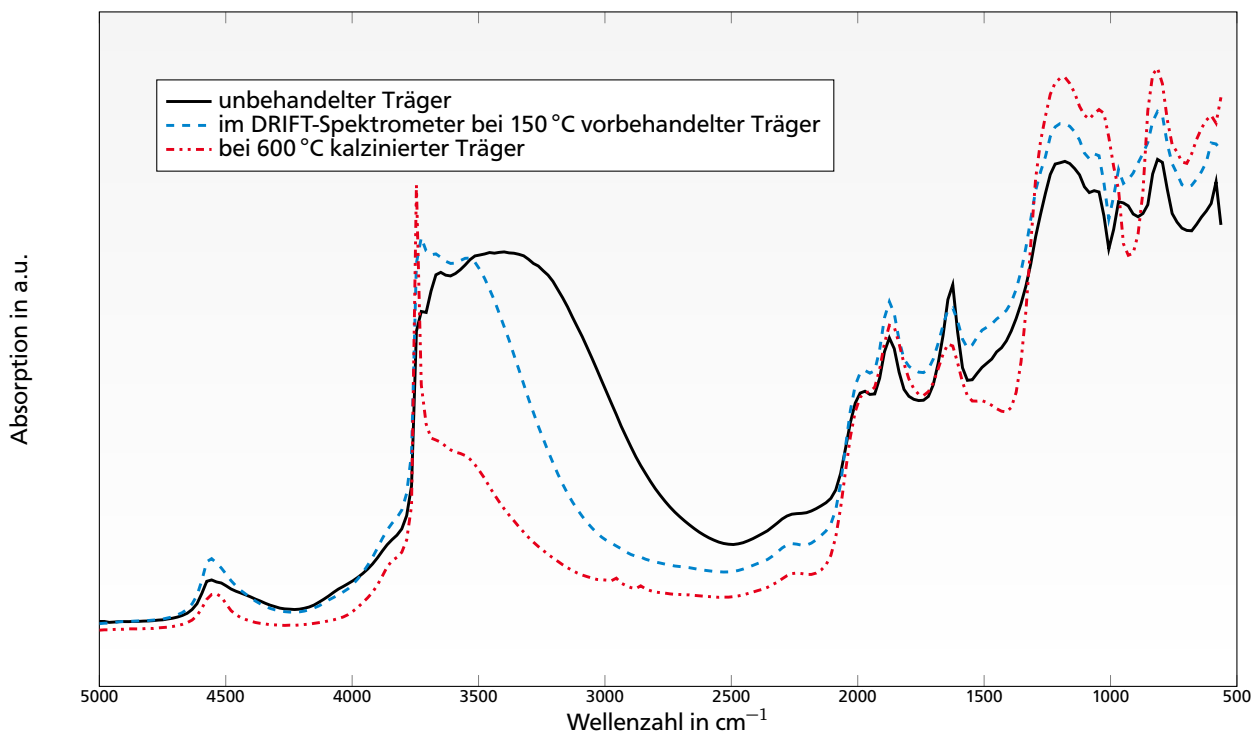


**Abbildung 5.3:** DRIFT-Spektren eines unbehandelten Kieselgelträgers während einer Aufheizphase von 25 °C auf 150 °C.

allmählich erkennbar. Von Bedeutung ist hierbei die Zunahme des Signals der Si–OH Valenzschwingung bei  $3740\text{ cm}^{-1}$ . Dies zeigt die Freilegung dieser Spezies auf der Oberfläche, welche vormals noch durch die Belegung mit Wassermolekülen für die *DRIFTS*-Analyse unzugänglich war.

Diese apparativ begrenzte Maximaltemperatur von 150 °C reicht somit nicht aus, um die Silanolkondensation zu ermöglichen und die Si–OH Gruppen dauerhaft zu entfernen. Daher wurde in einer weiteren Untersuchung im Kalzinierofen vorbehandeltes Trägermaterial im *DRIFT*-Spektrometer untersucht. Das hierbei erhaltene Spektrum ist in Abbildung 5.4 dem unbehandelten Trägermaterial gegenübergestellt. Hierbei ist eine deutliche Veränderung der Signalhöhen zu erkennen. Einerseits ist die Belegung mit Wassermolekülen weiter gesunken, andererseits ist die Si–OH Schwingung bei  $3740\text{ cm}^{-1}$  nun deutlich freigelegt worden. Die Höhe des Signals ist weiter gestiegen – im Einklang mit der Freilegung der Zentren. Die Signale der verbrückten Silanolgruppen sind nach der Kalzinierung zurückgegangen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die durchgeführten *DRIFTS*-Experimente das Vorhandensein von adsorbiertem Wasser und verschiedenen Arten von verbrückten und unverbrückten Silanolgruppen zeigen. Während sich adsorbiertes Wasser durch die Trägervorbehandlung entfernen lässt, kommt es zu keiner vollständigen Entfernung der aciden Si–OH Gruppen auf der Oberfläche. Die Entfernung des Wassers bedingt jedoch höhere Temperaturen von mindestens 150 °C und ist bei 600 °C weitestgehend abgeschlossen.

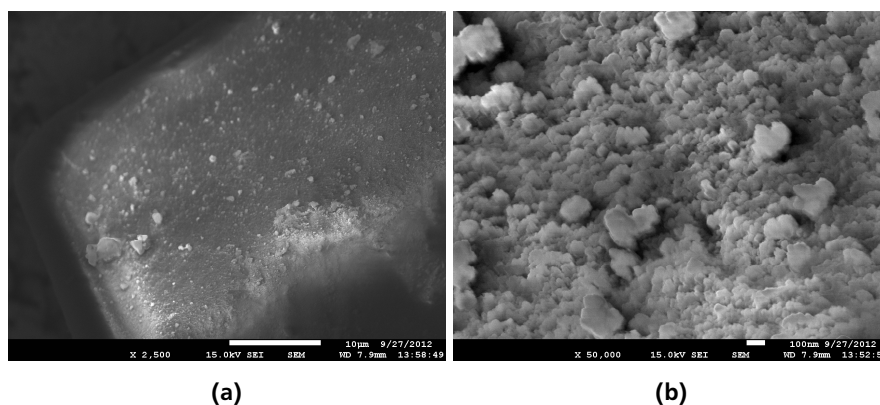


**Abbildung 5.4:** DRIFT-Spektrum des kalzinierten Trägermaterials und Vergleich mit einer unbehandelten Probe sowie einer bei 150 °C vorbehandelten Probe.

## 5.1.5 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

### Morphologie des Trägermaterials

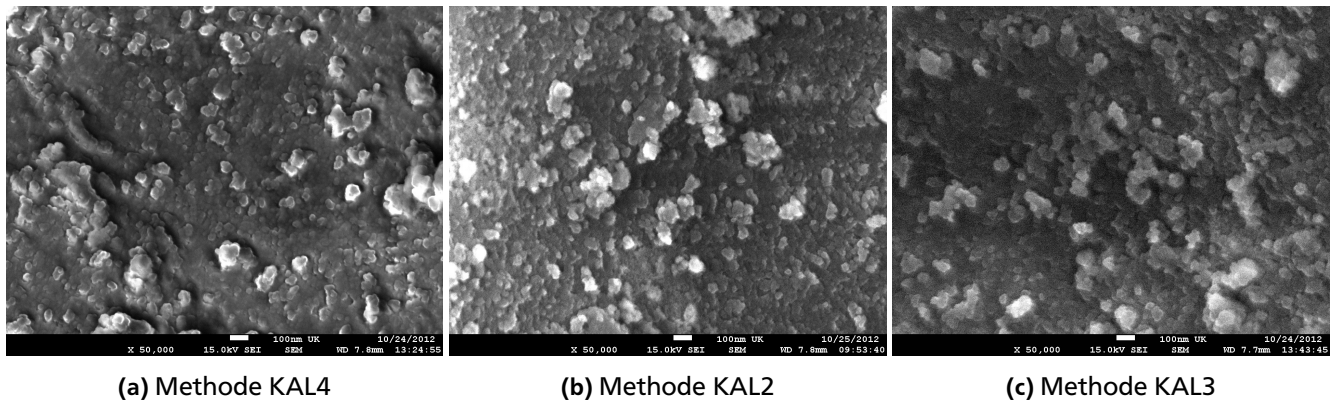
Elektronenmikroskopische Aufnahmen des kalzinierten Trägers zeigen die aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche erwartete raue Oberflächenstruktur der porösen Kieselgelpartikel (Abbildung 5.5).



**Abbildung 5.5:** HREM-Aufnahmen des kalzinierten Trägermaterials in verschiedenen Vergrößerungen. Verwendete Kalzinierungsmethode: KAL1. a) Auflösung 2500:1; b) Auflösung 50000:1.

Die Art der Kalzinierungsmethode lässt qualitativ keine Umbildung der Oberfläche erkennen (Abbildung 5.6). Ein Sintern der Partikel wird daher bei den gegebenen Präparationsbedingungen ausgeschlossen.

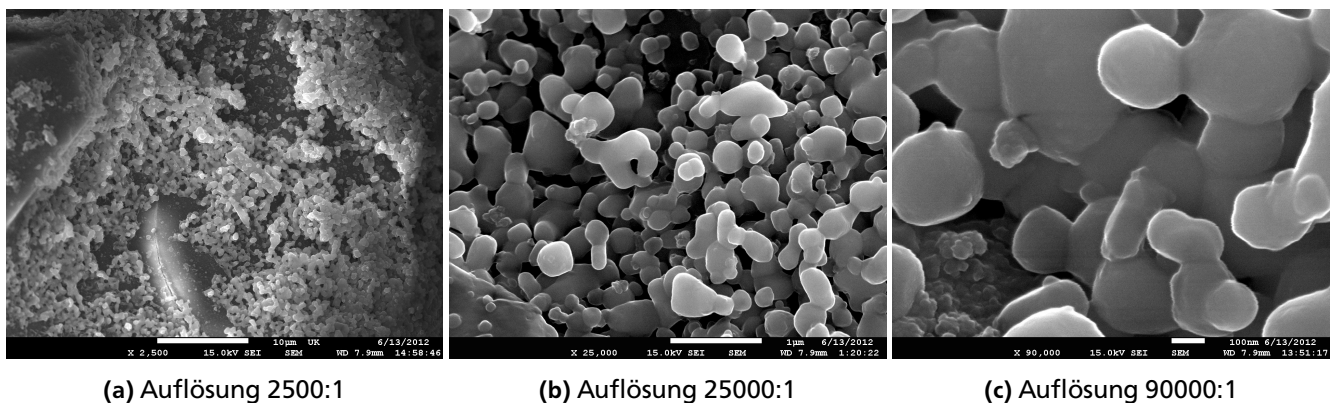




**Abbildung 5.6:** HREM-Aufnahmen von vorbehandelten Trägermaterialien mit alternativen Kalzinierungsmethoden KAL2 bis KAL4. Vergrößerung: 50000:1.

### Benetzung der Trägoberfläche mit Ionischer Flüssigkeit

Die Wechselwirkung der Ionischen Flüssigkeit mit der Oberfläche des Partikels ist von entscheidender Bedeutung für die Aktivität des späteren *SILP*-Katalysators. Um diese näher zu beleuchten wurde ein Kieselgelträger mit der Ionischen Flüssigkeit [EMIM][NTf<sub>2</sub>] beladen. Der Porenfüllgrad betrug hierbei  $\alpha_{\text{Pore}} = 10\%$ . Die Abbildungen 5.7a–c zeigen die Belegung der Oberfläche mit Ionischer Flüssigkeit. Es zeigt sich, dass diese nicht in Form von gleichmäßigen Filmen abgelagert, sondern in Agglomeraten und Tropfen.

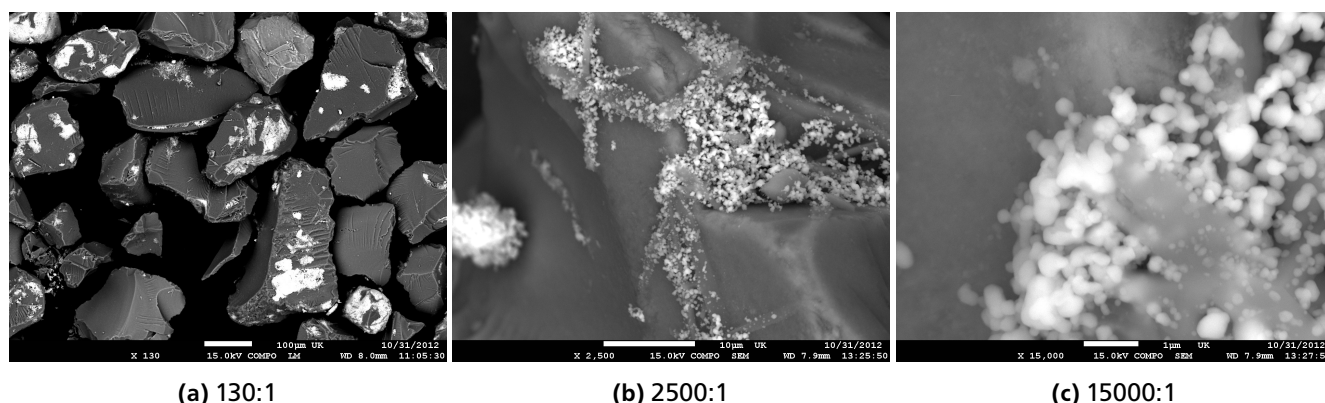


**Abbildung 5.7:** HREM-Aufnahmen von auf Kieselgel getragener Ionischer Flüssigkeit [EMIM][NTf<sub>2</sub>]. Porenfüllgrad  $\alpha_{\text{Pore}} = 10\%$ .

### *SILP*-Katalysator

Die für die katalytische Aktivität relevantere Eigenschaft ist die Textur der fertigen *SILP*-Katalysatoren. Hierfür soll der Katalysator SK001 diskutiert werden. Wie Abbildung 5.8a leicht erkennbar, sind die einzelnen *SILP*-Partikel sehr ungleichmäßig benetzt. Das Vorhandensein eines homogenen, gleich verteilten und die Trägoberfläche vollständig bedeckenden Filmes kann somit für den Zustand des frisch synthetisierten *SILP*-Katalysators ausgeschlossen werden. Ein detaillierterer Blick auf einen einzelnen Partikel in den Abbildungen 5.8b und c bestätigt diesen Befund. Einige Stellen der Oberfläche sind unbenetzt, wogegen auf anderen eine unregelmäßige Ansammlung von Material aufgebracht ist. Zu erkennen sind

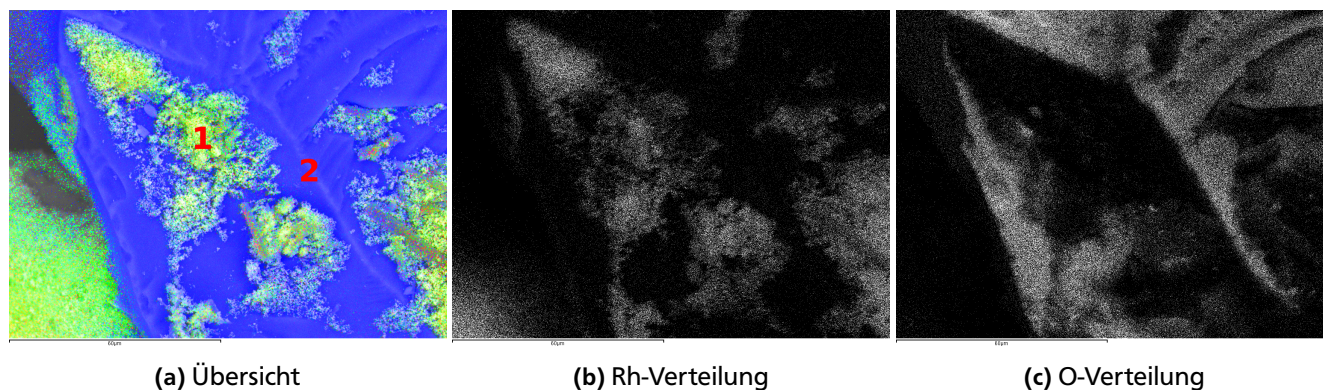
einerseits tropfenförmige Partikel, wie schon bei der reinen geträgerten Ionischen Flüssigkeit zu erkennen war. Andererseits existieren nadelförmige, kristalline Festkörper, welche zwischen den Tröpfchen fixiert sind.



**Abbildung 5.8:** HREM Aufnahmen des SILP-Katalysators SK001. Zusammensetzung: [EMIM][NTf<sub>2</sub>] / Kieselgel 100, Benzpinakolligand,  $\alpha_{\text{Pore}} = 0,1$ ,  $w = 0,2\%$ , L/Rh = 10:1, Stabilisator/Ligand 4:1.

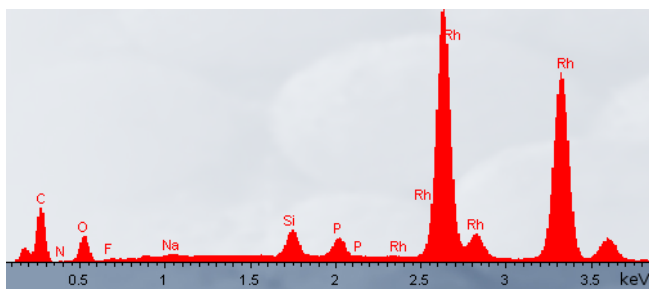
## Elementverteilung

Die eingehende Analyse der Materialien mittels der in Abbildung 5.9 dargestellten EDX-Mapping-Aufnahmen zeigt, dass die Ionische Flüssigkeit mit den darin gelösten Stoffen wie Stabilisator, Rhodiumprecursor und Ligand nicht in Form von gleichmäßigen Filmen abgelagert, sondern in Agglomeraten und Tropfen. Der Vergleich der EDX-Spektren (Abbildungen 5.10 und 5.11) einer benetzten (Punkt 1) mit einer unbenetzten Stelle (Punkt 2) bestätigt diesen Befund und zeigt die ungleichmäßige Verteilung der untersuchten chemischen Elemente anschaulich. Die Flächenunterschiede der Elemente Rhodium und Phosphor zeigen deren fast vollständiges Vorliegen im benetzten Teil des Partikels an. Dagegen zeigt das Siliziumsignal die Kieselgeloberfläche im Punkt 2 an. Die der Ionischen Flüssigkeit zuzuordnenden Signale von Fluor und Stickstoff sind kaum ausgeprägt und lassen daher keine eindeutige Aussage über die Verteilung der Ionischen Flüssigkeit zu. Da der Rh-Ligand-Komplex bei der Präparation schon in einer Lösung an Ionischer Flüssigkeit gelöst war, ist anzunehmen, dass sich dieser nachwievor in der IL-Phase befindet.

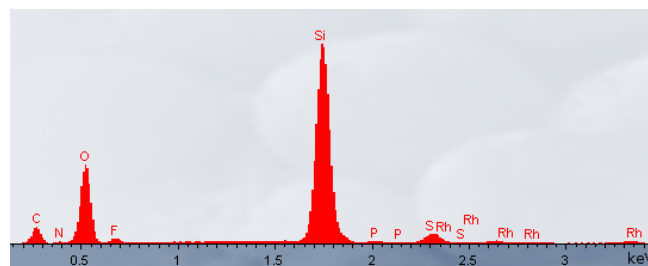


**Abbildung 5.9:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen des SILP-Katalysators SK001 mittels HREM-EDX. (a) HREM Aufnahme des untersuchten Ausschnitts. Darstellung der Elementverteilungen für Rh (rot), K (grün) und Si (blau). (b) Reindarstellung der Rhodiumverteilung. (c) Reindarstellung der Sauerstoffverteilung.





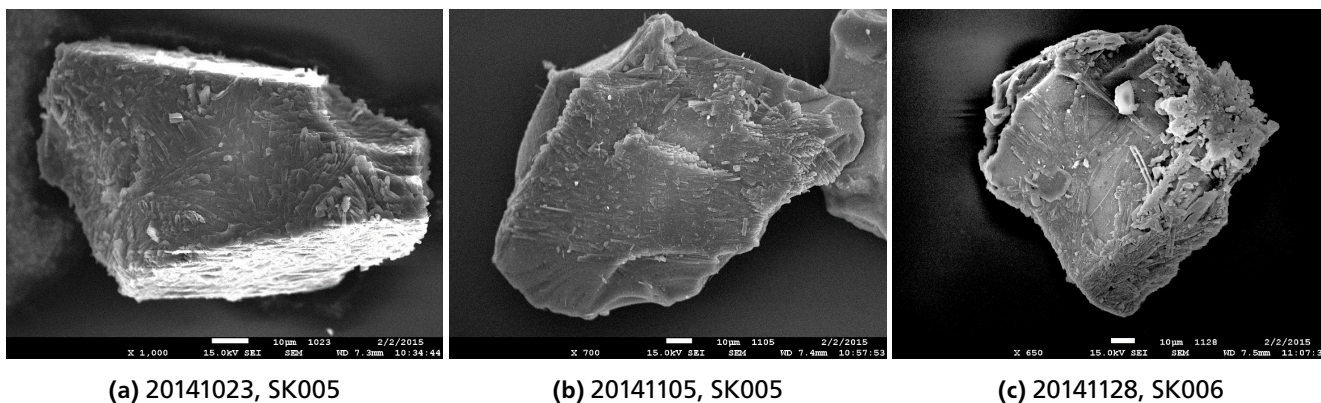
**Abbildung 5.10:** EDX-Spektrum einer benetzten Stelle auf der Trägeroberfläche eines frisch Präparierten *SILP*-Katalysators nach Zusammensetzung SK001.



**Abbildung 5.11:** EDX-Spektrum einer unbenetzten Stelle auf der Trägeroberfläche eines frisch Präparierten *SILP*-Katalysators nach Zusammensetzung SK001.

## Ausbaukatalysatoren

Die im letzten Abschnitt dargestellten Ergebnisse zeigen die Textureigenschaften von frisch präparierten Proben. Eine wichtige Fragestellung ist jedoch, wie die *SILP*-Katalysatoren während des Betriebes im Reaktor vorliegen. Hier ist aufgrund der Temperatur- und Druckeinflüsse eine Änderung der Viskositäten sowie der Mischbarkeit der Substanzen und somit die Umbildung der oberflächlich gebundenen IL-Phase zu erwarten. Auch die Bildung von Produkten während der Reaktion, insbesondere von Aldehyden und deren Aldoladdukten bzw. Aldolkondensaten, hat einen entscheidenden Einfluss auf die Texturdaten des Partikels. Da eine *in operando* Messung technisch nicht möglich ist, muss auf Analysen von Ausbauproben zurückgegriffen werden.



**Abbildung 5.12:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Ausbaukatalysatoren nach Verwendung bei der Hydroformylierung von 1-Buten.

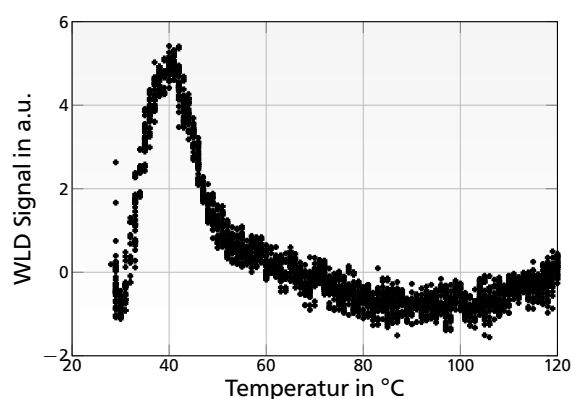
HREM-Aufnahmen der Partikeloberfläche der *SILP*-Katalysatoren nach mehrtägiger Benutzung (Abbildungen 5.12a–c) zeigen eine deutlich homogenere Oberflächenbeschaffenheit als vor dem Einsatz im Reaktor. Die nach der Präparation noch als tropfenförmige Agglomerate auf der Trägeroberfläche verteilte Ionische Flüssigkeit mitsamt ihren gelösten Komponenten ist nun nicht mehr in dieser ausgeprägten Form zu erkennen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Textur der Katalysatoren durch die Reaktionsbedingungen deutlich verändert wird. Es ist anzunehmen, dass die temperaturbedingte Abnahme der Viskosität, der Oberflächenspannung und die Änderung des Fließverhaltens der IL-Phase diesen Umbildungsprozess fördern. Daher hat auch eine thermische Vorbehandlung der *SILP*-Katalysatoren

einen vergleichbaren Einfluss auf die Filmbildung wie der Einsatz bei der Reaktion. Ob sich die IL-Phase gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt hat, oder in das Porengefüge gelangt ist kann hierbei allerdings aufgrund fehlender Messmethoden nicht abschließend geklärt werden.

### 5.1.6 Reduktionsverhalten des *SILP*-Katalysators

Grundlage des katalytischen Zyklusses bei der Hydroformylierung ist die 16-Elektronenspezies **33** mit Rhodium in der Oxidationsstufe 0. Um diese zu bilden, muss ausgehend von der Präkursorspezies Dicarbonyl(2,4-pentandionato)rhodium(I) eine Reduktion stattfinden. Dies wird im Gegensatz zu heterogenen Metall/Träger-Katalysatoren nicht in einem separaten Schritt außerhalb oder innerhalb des Reaktors durchgeführt. Vielmehr wird angenommen, dass die Reduktionsfähigkeit des Synthesegases ausreicht, um den Katalysator während des Anfahrvorganges in die aktive Spezies umzuwandeln. Um dies zu überprüfen wurde ein *SILP*-Katalysator der Charge SK003 in einer Apparatur zur Durchführung einer temperaturprogrammierten Reduktion untersucht. Abbildung 5.13 zeigt qualitativ die Aufnahme von Wasserstoff und somit eine Reduktionsaktivität der Probe in Abhängigkeit der Temperatur. Es ist zu erkennen, dass diese bereits bei 30 °C einsetzt und bei etwa 50 °C abgeschlossen ist. Da diese Temperatur in allen Versuchen deutlich überschritten wird ist sichergestellt, dass der Katalysator während der chemischen Reaktion in reduzierter und aktiver Form vorliegt. Weiterhin liegen die Wasserstoffpartialdrücke während der Anfahr- und Reaktionsbedingungen mit 1 bis 3 bar deutlich über jenen der temperaturprogrammierten Reduktion mit 0,05 bar. Somit ist dahingehend auch keine Limitierung an Wasserstoff anzunehmen.

**Abbildung 5.13:** Wasserstoffaufnahme eines *SILP*-Katalysators während einer temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) im Bereich von 29–120 °C. Abgebildet: basislinienkorrigierte Differenz des WLD-Signals eines frisch präparierten *SILP*-Katalysators und einer bereits vollständig reduzierten Probe.



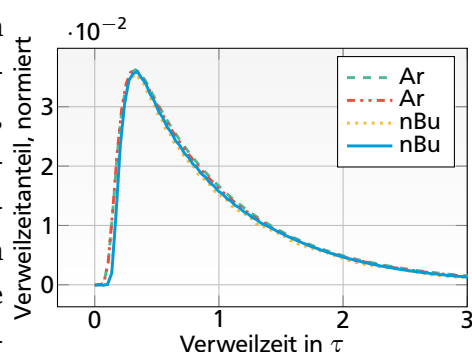
## 5.2 Charakterisierung des BERTY-Reaktors

### 5.2.1 Verweilzeitverhalten

Zur Validierung des BERTY-Reaktors wurde zunächst dessen Verweilzeitverteilung als grundlegende Reaktoreigenschaft ermittelt. Hierbei wurden die Einflüsse von Pulssubstanz, Temperatur und Rotordrehzahl untersucht.

#### Einfluss der Pulssubstanz

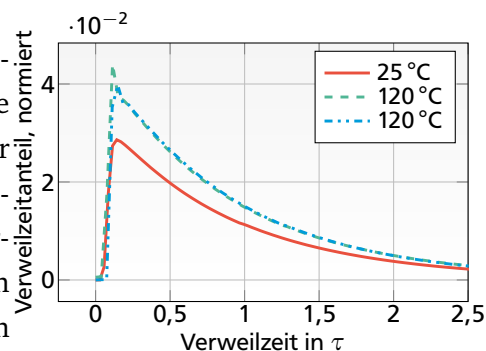
Um Unterschiede des Verweilzeitverhaltens aufgrund von physikalisch-chemischen Wechselwirkungen der Markersubstanzen an Wandflächen oder in Totzonen des Reaktors zu erkennen, wurden die Pulsexperimente mit verschiedenen Markersubstanzen durchgeführt. Hierfür wurde das Inertgas Argon beziehungsweise *n*-Butan als organische Komponente verwendet. Mit beiden Markern werden deckungsgleiche Verteilungen ermittelt, welche in Abbildung 5.14 dargestellt sind. Bei den mittleren Verweilzeiten ergeben sich jedoch geringfügige Unterschiede. Während für Argon eine mittlere Verweilzeit von  $\tau = 30,6\text{ s}$  ermittelt wurde, liegt diese bei Verwendung von *n*-Butan bei  $32,8\text{ s}$ . Die höhere Polarisierbarkeit der Markersubstanz zeigt somit eine geringfügig erhöhte Verweilzeit, die jedoch im Rahmen der numerischen und apparativen Messunsicherheiten als nicht signifikant angesehen werden kann. Aufgrund der Tatsache, dass bei Versuchsbedingungen ebenfalls organische  $\text{C}_4$ -Komponenten beteiligt sind, wurde für die weiteren Versuche *n*-Butan als Marker verwendet.



**Abbildung 5.14:** Einfluss der Verweilzeitverteilung von der Art der verwendeten Pulssubstanz. Versuchsbedingungen:  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $p = 1\text{ bar}$ ; Trägergas:  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 100\text{ ml min}^{-1}$ ; Drehzahl  $2000\text{ min}^{-1}$ .

#### Einfluss der Temperatur

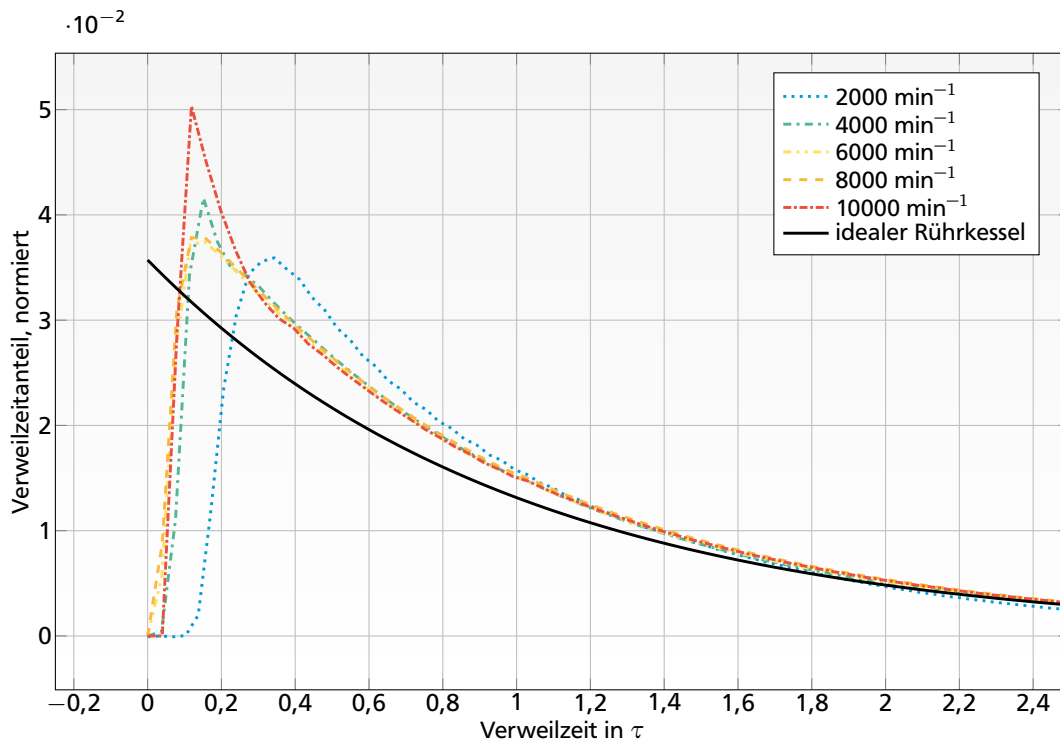
Pulsexperimente bei Raumtemperatur und  $120^\circ\text{C}$  zeigen zweierlei Einfluss auf die Verweilzeitverteilung. Einerseits sinkt die mittlere Verweilzeit  $\tau$  von  $39,1$  auf  $28,1$  Sekunden. Dies ist der geringeren Dichte und somit größeren Volumenstrom des Gases zuzuschreiben. Andererseits zeigt die auf die mittlere Verweilzeit normierte Verweilzeitverteilung in Abbildung 5.15 auch einen schärferen Anstieg des Pulses. Die im vorangehenden Paragrafen diskutierte Adsorption der Markersubstanz an den Wandflächen ist hier bei höheren Temperaturen deutlich abgeschwächt.



**Abbildung 5.15:** Einfluss der Verweilzeitverteilung von der Temperatur. Versuchsbedingungen:  $p = 1\text{ bar}$ ; Trägergas:  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 100\text{ ml min}^{-1}$ ; Drehzahl  $6000\text{ min}^{-1}$ ; Pulssubstanz: *n*-Butan.

## Einfluss der Rotordrehzahl

Wichtigster reaktionstechnischer Parameter für die Verweilzeitverteilung des BERTY-Reaktors ist jedoch die Drehzahl des Rotors. Ihr Wert bestimmt in hohem Maße das interne Kreislaufverhältnis und somit die Ausprägung der Konzentrations- und Temperaturgradienten. Im Idealfall ergeben sich diese zu Null, was einem idealen Rührkessel entsprechen würde. Der Einfluss der Rotordrehzahl wurde in Experimenten von  $2000 \text{ min}^{-1}$  bis zur zugelassenen Maximaldrehzahl von  $10000 \text{ min}^{-1}$  in fünf Abstufungen untersucht. Die resultierenden Verweilzeitverteilungen sind in Abbildung 5.16 gegenübergestellt.

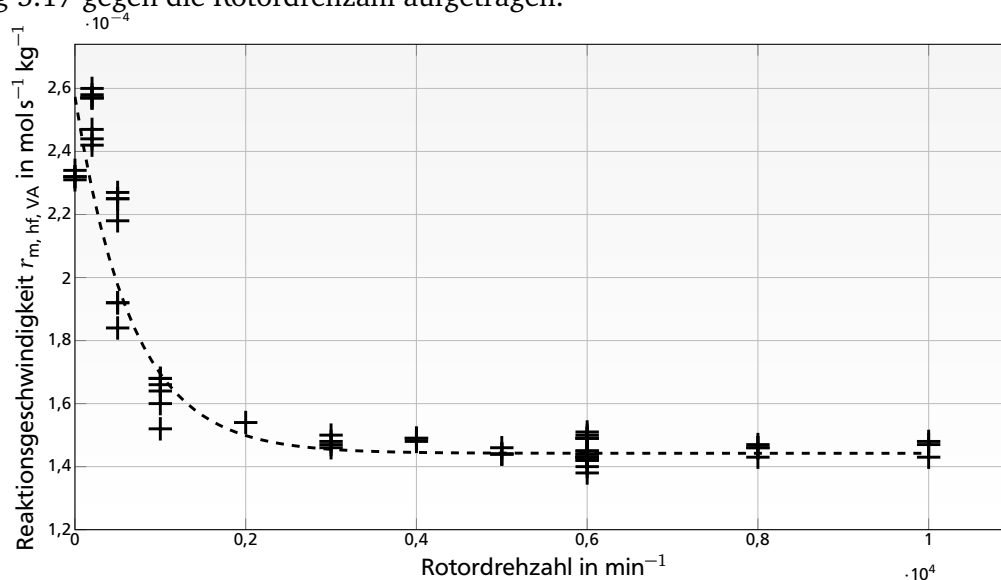


**Abbildung 5.16:** Experimentell ermittelte Verweilzeitverteilungen des BERTY-Reaktors in Abhängigkeit der Rotordrehzahl und Vergleich mit idealem Rührkessel. Versuchsbedingungen:  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $p = 1 \text{ bar}$ ; Trägergas:  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ; Drehzahl  $2000\text{--}10000 \text{ min}^{-1}$ ; Pulssubstanz *n*-Butan.

Erkennbar ist hierbei ein Trend zur Annäherung an ein ideal rückvermisches System mit zunehmender Rotordrehzahl. Wogegen bei einer Drehzahl von  $2000 \text{ min}^{-1}$  ein vergleichsweise langsamer Anstieg zum Signalmaximum vorliegt, ist ab Drehzahlen von  $6000 \text{ min}^{-1}$  kein Unterschied in den Verläufen mehr erkennbar. Selbiges Bild ergibt sich beim abfallenden Signalverlauf. Zunehmende Drehzahlen äußern sich weiterhin in einem schärferen Maximum der Signalkurve, wobei die Spitzen bei  $4000$  und  $10000 \text{ min}^{-1}$  durch die vorangegangene mathematische Entfaltung resultieren. Keine der Kurven liegt deckungsgleich mit einem Verlauf eines idealen Rührkessels, da die Extraktion des Signals durch apparative und numerische Limitierungen und Näherungen im Sekundenbereich ungenau ist. Dennoch ist ein asymptotisches Annähern der Verweilzeitverteilungen erkennbar. Aufgrund der Kongruenz der Verteilungen ab Drehzahlen von  $4000 \text{ min}^{-1}$  wird das System näherungsweise als vollständig rückvermischt betrachtet.

## 5.2.2 Konzentrationsgradienten

Wie bereits in Kapitel 5.2.1 dargestellt wurde, kann der BERTY-Reaktor formal als idealer kontinuierlicher Rührkessel beschrieben werden. In diesem Reaktortyp herrscht unendlich hohe Rückvermischung und somit liegen keine Gradienten mehr in Bezug auf die Verteilung der chemischen Komponenten vor. Diese Eigenschaft ist für kinetische Messungen wünschenswert, damit die durch lokale Konzentrations- bzw. Partialdruckunterschiede hervorgerufenen Reaktionsgeschwindigkeitsunterschiede nicht aufwändig mathematisch integriert werden müssen. Die angenommene Gradientenfreiheit des Konzentrationsfeldes wurde daher nochmals unter Ablauf einer Hydroformylierungsreaktion untersucht. Hierfür wurden Messungen bei unterschiedlichen Rotordrehzahlen bei gleichen Reaktionsbedingungen und Katalysatormassen durchgeführt. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten aus mehreren Experimenten sind in Abbildung 5.17 gegen die Rotordrehzahl aufgetragen.



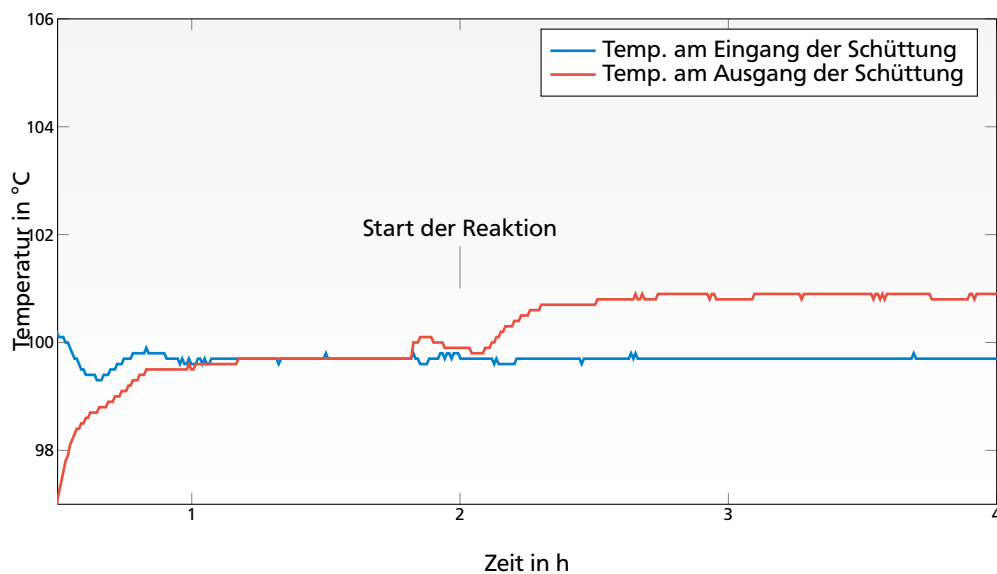
**Abbildung 5.17:** Einfluss der Rotordrehzahl des BERTY-Reaktors von 200 bis 10000  $\text{min}^{-1}$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Valeraldehydbildung bei der Hydroformylierung von 1-Buten.

Katalysator: 100-104,3 mg SK001; Reaktionsbedingungen:  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $p = 10 \text{ bar}$ ,  $6000 \text{ min}^{-1}$ ; Flüsse:  $10 \text{ ml}_N \text{ min}^{-1}$  Helium,  $9 \text{ ml}_N \text{ min}^{-1}$  Wasserstoff,  $9 \text{ ml}_N \text{ min}^{-1}$  Kohlenstoffmonoxid,  $0,5 \text{ g h}^{-1}$  1-Buten.

Wie zu erkennen ist nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Rotordrehzahl asymptotisch ab. Dies kann auf eine schlechtere Durchmischung des Reaktionsmediums bzw. Durchströmung des Katalysatorbettes bei niedrigen Kreislaufverhältnissen zurückgeführt werden. Hierdurch kann die entstehende Reaktionswärme nur unzureichend abgeführt werden, was zu einer thermisch induzierten Zunahme der Aktivität führt. Ab einer Drehzahl von etwa  $5000 \text{ min}^{-1}$  sind die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten konstant, so dass Gradienten in diesem Bereich ausgeschlossen werden können. Dies steht im Einklang mit der in Kapitel 5.2.1 festgestellten Deckung der Verweilzeitverteilungen oberhalb dieses Grenzwertes.

### 5.2.3 Temperaturgradienten

Zur Überprüfung der Temperaturgradienten wurde ein Versuch mit einem repräsentativen Anfangsumsatz von etwa 10 % herangezogen. In Abbildung 5.18 ist der Verlauf der Temperaturen vor und nach der Katalysatorschüttung dargestellt. Vor Einsetzen der Reaktion sind die Temperaturen identisch. Sobald die Reaktion durch Einschalten des 1-Butenflusses gestartet wurde, steigt die Austrittstemperatur des Reaktionsgases innerhalb einer halben Stunde auf einen konstanten Endwert an. Die Temperaturdifferenz beträgt von da an etwa 1 Kelvin. Dies ist für einen Festbettreaktor ein sehr geringer Wert. Somit können auch hier vorliegende Temperaturgradienten ausgeschlossen werden, welche die kinetischen Messungen nennenswert verfälschen könnten.



**Abbildung 5.18:** Verlauf der Temperaturen am Ein- sowie am Ausgang der Katalysatorschüttung. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK004;  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ;  $T = 100 \text{ °C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 1 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 25 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{He}} = 35 \text{ ml min}^{-1}$  (V20150106).



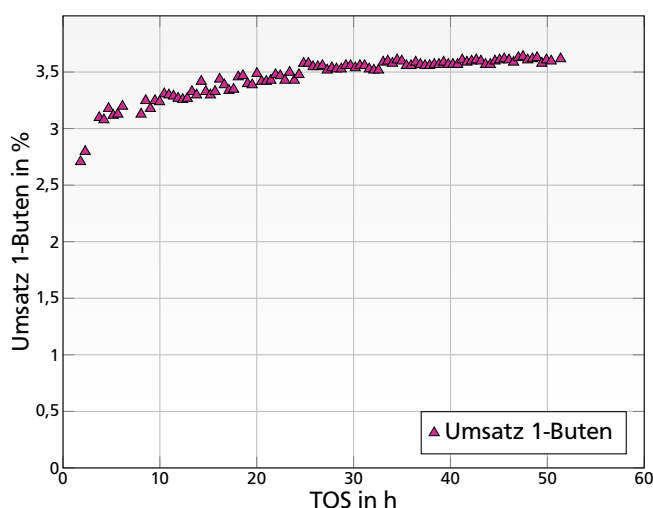
## 5.3 Dynamisches Verhalten des *SILP*-Systems

### 5.3.1 Anfahrverhalten des *SILP*-Katalysators

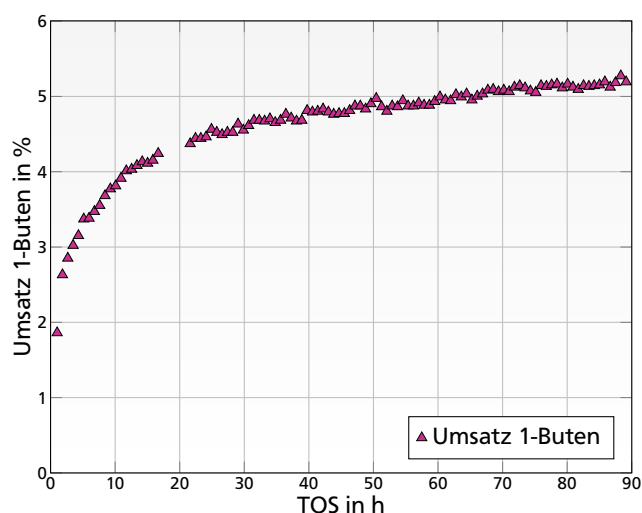
Das Anfahrverhalten ist einer der kritischen Punkte beim Einsatz der *SILP*-Katalysatoren im Differentialkreislaufreaktor. Wie bei der überwiegenden Mehrzahl der Katalysatoren ist eine gewisse Zeit nötig um die katalytisch aktive Spezies zu bilden und einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, welcher letztendlich den stationären Betrieb des Katalysators darstellt. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass sich dieses Verhalten deutlich von klassischen heterogenen Katalysatoren unterscheidet. Es zeichnet sich durch hochkomplexe intrapartikuläre Vorgänge aus, die sich in unterschiedlichem makroskopischen Verhaltensweisen des Reaktionssystems äußern. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ergeben, dass dieses Anfahrverhalten in drei charakteristische Phasen gliedert werden kann, welche im Folgenden im Detail diskutiert werden.

#### Phase I: Bildung des aktiven Rh-Komplexes bei kleinen Umsätzen

Nach dem Start eines jeden Versuches durch Einschalten aller Eduktströme zeigt sich innerhalb weniger Stunden, oftmals sogar schon in den ersten gaschromatographischen Analysen des Produktgases, eine schnelle Zunahme der Aktivität. Hierbei wird unter Reaktionsbedingungen die aktive Rhodiumspezies aus dem vorgelagerten Gleichgewicht mit dem Katalysatorpräkursor gebildet. Abbildung 5.19 zeigt einen beispielhaften Verlauf des Umsatzes bezüglich 1-Buten. Die Aktivität nimmt hierbei in den ers-



**Abbildung 5.19:** Umsatz bezüglich 1-Buten während der Anfahrphase I des Versuchs 20140530. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK003;  $m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 4 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{He}} = 40 \text{ ml min}^{-1}$ .



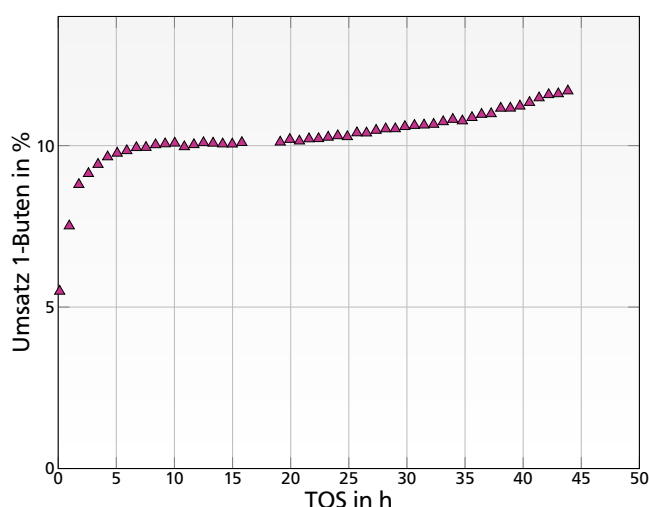
**Abbildung 5.20:** Umsatz bezüglich 1-Buten während der Anfahrphase I des Versuchs 20140814. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK003;  $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 2 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 50 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{He}} = 20 \text{ ml min}^{-1}$ .

ten Stunden des Versuches kontinuierlich zu und erreicht asymptotisch einen scheinbaren stationären Zustand bei einem geringen Umsatz von etwa 3,6 %. Dieser Vorgang dauert etwa 2 Tage. Liegt der den

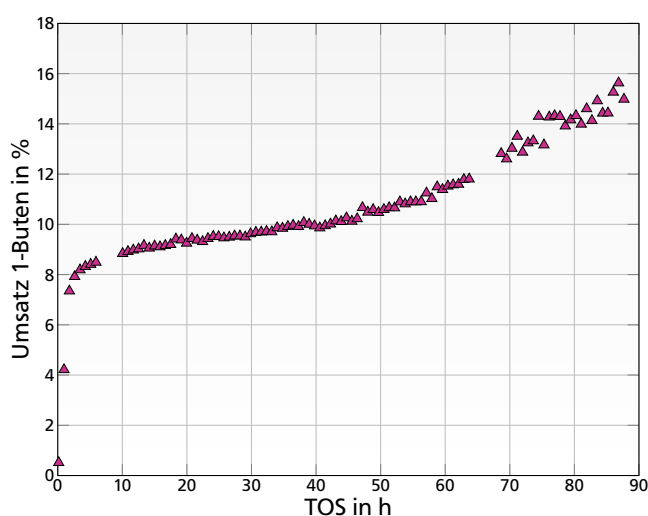
Reaktionsbedingungen entsprechende Umsatz höher, so ist der Anfangsverlauf der Reaktion vergleichbar. Allerdings zeichnet sich der weitere Verlauf der Aktivität durch eine lang andauernde, stetige und teilweise linear erscheinende Zunahme aus (siehe Abbildung 5.20). In diesem Fall wird auch über mehrere Tage hinweg kein stationärer Zustand erreicht.

## Phase II: Selbstbeschleunigende Aktivitätszunahme bei mittleren Umsätzen

Werden die Reaktionsbedingungen der Anfahrprozedur weiter beibehalten, so beginnt in Versuchen mit einem höheren Zielumsatz im Anschluss an Phase I ein weiterer charakteristischer Bereich. In diesem beginnt die Aktivität des *SILP*-Katalysators kurz vor dem Erreichen eines vermeintlichen stationären Zustandes erneut zuzunehmen. Dies ist im Umsatz-Zeit-Diagramm durch eine positive Krümmung der Umsatzkurve erkennbar. Der Bereich, in dem dieser Effekt auftritt, liegt versuchsübergreifend bei einem Umsatz von etwa 10 bis 13 % bezüglich 1-Buten. Da die Geschwindigkeit der weiteren Aktivitätszunahme mit dem steigenden Umsatz zunimmt ist anzunehmen, dass es sich hierbei um einen autokatalytischen Prozess im Porensystem handelt. Denkbar ist hierfür das Einsetzen von Porenflutung in der Pore und eine hierdurch hervorgerufene Veränderung des IL-Systems. Die gebildeten Aldehyde liegen zunächst in der Flüssigphase vor, in welcher die Reaktion stattfindet, und müssen auf ihrem Weg in die Gasphase einen Phasenübergang durchlaufen. Dieser Vorgang kann durch Erreichen eines kritischen Sättigungsdampfdruckes verhindert werden, was zur beobachteten Flutung des Porensystems führt. Wie schon berichtet kann das Auffüllen der Poren mit Produkt beispielsweise noch adsorbierten Ligand oder Rhodium-Ligand-Komplexe von der Oberfläche lösen und für die Reaktion in der Flüssigphase bereitstellen.<sup>[41]</sup> Die Aktivitätszunahme könnte durch den hiermit reduzierten Stofftransportwiderstand erklärt werden. Eine Änderung der Gaslöslichkeiten in der IL-Phase ist ebenso denkbar, da die Einlösung organischer Komponenten die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Flüssigphase als Ganzes verändern.



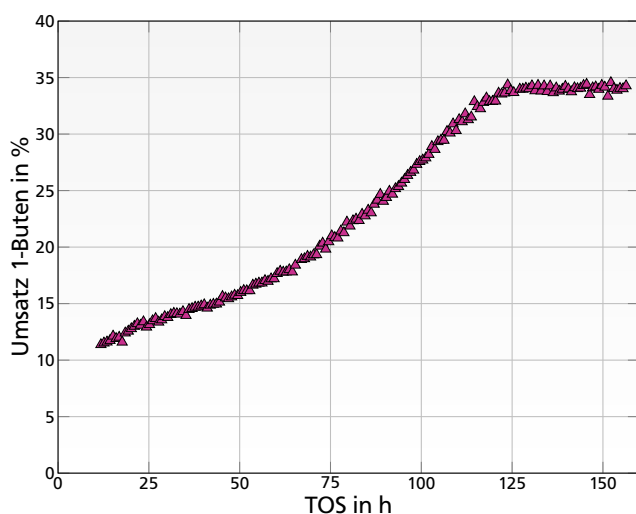
**Abbildung 5.21:** Umsatz bezüglich 1-Buten während der Anfahrphasen I–II des Versuchs 20140620. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK003;  $m_{\text{Kat}} = 1000 \text{ mg}$ ;  $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 4 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = \dot{V}_{\text{N,CO}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 40 \text{ ml min}^{-1}$ .



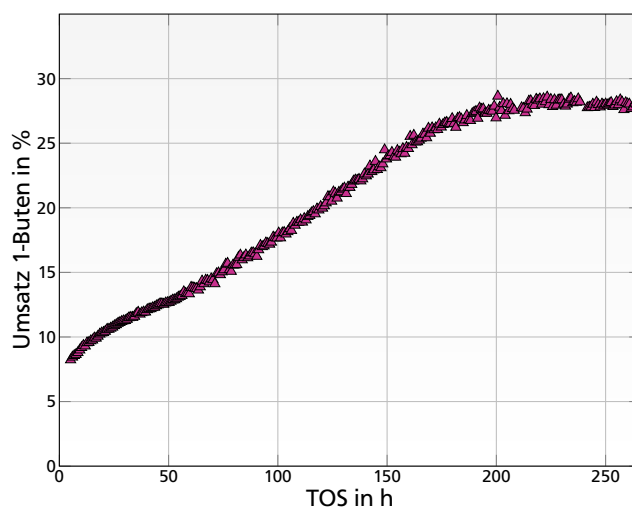
**Abbildung 5.22:** Umsatz bezüglich 1-Buten während der Anfahrphasen I–II des Versuchs 20140721. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK003;  $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$ ;  $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 2 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = \dot{V}_{\text{N,CO}} = 50 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 20 \text{ ml min}^{-1}$ .

### Phase III: Equilibrierung bei großen Umsätzen

Die letzte Phase im Anfahrvorgang eines *SILP*-Katalysators ist die Einstellung des tatsächlichen stationären Zustandes. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nur in wenigen Experimenten tatsächlich beobachtet werden. Zwei beispielhafte Verläufe des 1-Butenumsatzes sind in den Abbildungen 5.23 und 5.24 für zwei Versuche abgebildet, welche als Basis für Parametervariationen für eine spätere kinetische Betrachtung herangezogen wurden. Voraussetzung hierfür waren Versuchsbedingungen, die zu Umsätzen von mindestens 27 % führten. Hervorzuheben sei an dieser Stelle die Tatsache, dass die Zeit bis zum Erreichen dieses tatsächlichen stationären Zustandes 100 bis teilweise 230 Stunden betrug.



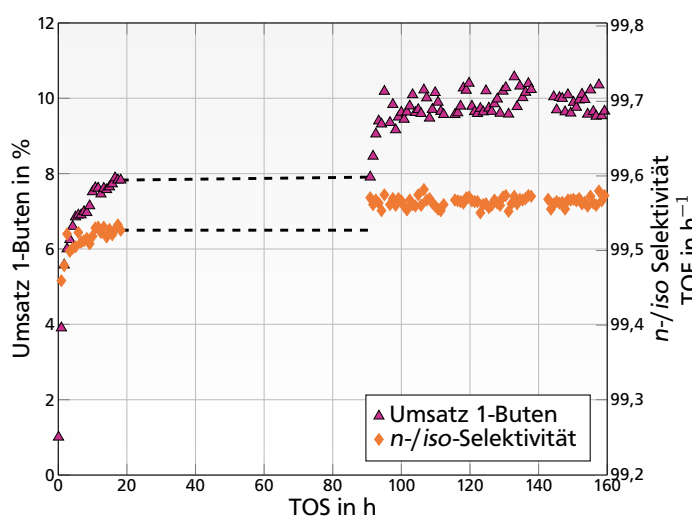
**Abbildung 5.23:** Umsatz bezüglich 1-Buten während der Anfahrphasen I–III des Versuchs 20141128. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK005;  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 1 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = \dot{V}_{\text{N,CO}} = 25 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 35 \text{ ml min}^{-1}$ .



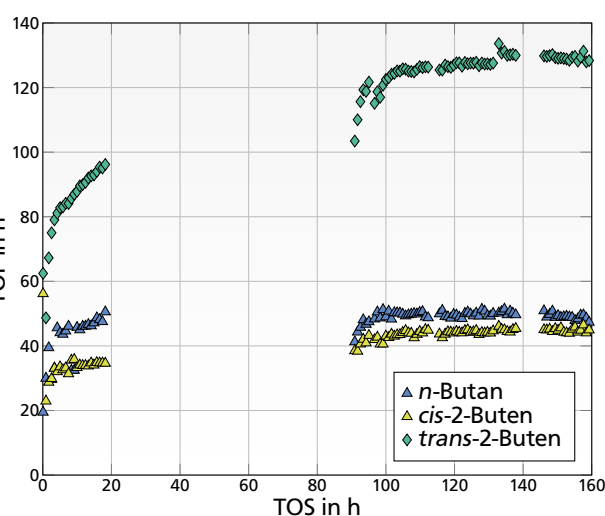
**Abbildung 5.24:** Umsatz bezüglich 1-Buten während der Anfahrphasen I–III des Versuchs 20141105. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK005;  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 1 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = 20 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,CO}} = 30 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 35 \text{ ml min}^{-1}$ .

### 5.3.2 Auswirkung von Störungen während des Anfahrvorganges

In einigen durchgeführten Experimenten wurde durch die Variation von Versuchsbedingungen oder durch den Ausfall eines Anlagenteils für die Eduktförderung beabsichtigt oder unbeabsichtigt eine Störung des Anfahrvorganges hervorgerufen. So wurde beispielsweise das Anfahren des Katalysators in Experiment 20140220 nach 20 Stunden gestoppt, der Reaktorinhalt entspannt und die Anlage durch einen kontinuierlichen Heliumstrom inert gehalten. Nach weiteren 70 Stunden wurde die Anfahrprozedur unter gleichen Versuchsbedingungen fortgesetzt. Der in Abbildung 5.25 abgebildete Verlauf des 1-Butenumsatzes zeigt nach Beginn des Experimentes zunächst den üblichen Aktivitätsverlauf bei kleinen Umsätzen. Nach Wiederinbetriebnahme der Anlage erreicht das System schnell die vor der Unterbrechung erzielte Aktivität. Innerhalb weniger Stunden erhöht sich jedoch auf ein leicht höheres Niveau, gefolgt von einer weiteren konstant fortschreitenden Zunahme. Offensichtlich wird die katalytische Wirkungsweise des *SILP*-Katalysators durch die Unterbrechung des Anfahrvorganges irreversibel beeinträchtigt. Dies ist auch an der neuen Nebenproduktverteilung erkennbar, welche in Abbildung 5.26 dargestellt ist. Insbesondere die Isomerisierungsreaktionen und die Hydroformylierung zu Valeraldehyd und somit auch die *n*-/*iso*-Selektivität sind im Anschluss beschleunigt.



**Abbildung 5.25:** Umsatz bezüglich 1-Buten sowie die *n*-/*iso*-Selektivität während des Anfahrvorganges des Versuchs 20140220. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK002;  $m_{\text{Kat}} = 199 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 2 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = \dot{V}_{\text{N,CO}} = 50 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 5 \text{ ml min}^{-1}$ .

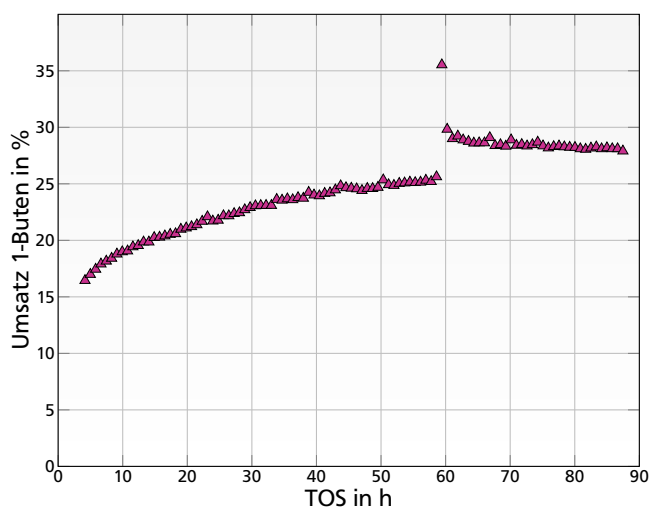


**Abbildung 5.26:** TOFs bezüglich der Bildung von *n*-Butan, *cis*-2-Buten sowie *trans*-2-Buten während des Anfahrvorganges des Versuchs 20140220. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK002;  $m_{\text{Kat}} = 199 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 2 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = \dot{V}_{\text{N,CO}} = 50 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 5 \text{ ml min}^{-1}$ .

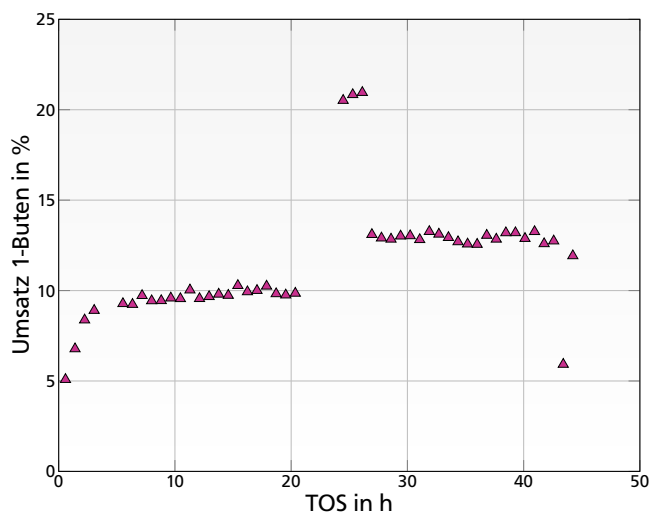
Auch eine kurzzeitige Unterbrechung des 1-Butenzulaufs hat deutliche Auswirkungen auf die spätere Aktivität des *SILP*-Katalysators. Wie in Abbildung 5.27 dargestellt, zeigt der fünfminütige Ausfall der 1-Butendosierung eine sprunghafte Umsatzzunahme. Während vor der Unterbrechung ein stetig steigender Umsatz erkennbar ist, fällt dieser nachfolgend kontinuierlich ab, ausgehend vom direkt erkennbaren Umsatzzanstieg. Die sprunghafte Umsatzzunahme ist auf eine Verringerung des Gasstromes aufgrund des fehlenden 1-Butens und eine hierdurch hervorgerufene Verweilzeiterhöhung zurückzuführen. Da der weitere Verlauf der Kurve für über 30 Stunden auf einem deutlich höheren Niveau bleibt

sind Verdünnungs- und Konzentrationseffekte als Grund auszuschließen, da die mittlere Verweilzeit im Minutenbereich liegt. Somit ist auch hier die Umbildung des Porensystems durch die kurzzeitige Aktivitätszunahme ausschlaggebend. Wie auch bei der Betrachtung der Phase II des Anfahrverhaltens ist auch hier die Bildung von Produkt und die Flutung der Poren eine mögliche Erklärung des Verhaltens.

Eine bewusst durchgeführte Änderung des Anfahrvorganges mit Reaktionsbedingungen höherer Aktivität ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Hier ist ein analoges Ergebnis zu beobachten, jedoch ist die Aktivitätssteigerung nach Rückstellung auf die ursprünglichen Anfahrbedingungen relativ gemessen deutlich höher.



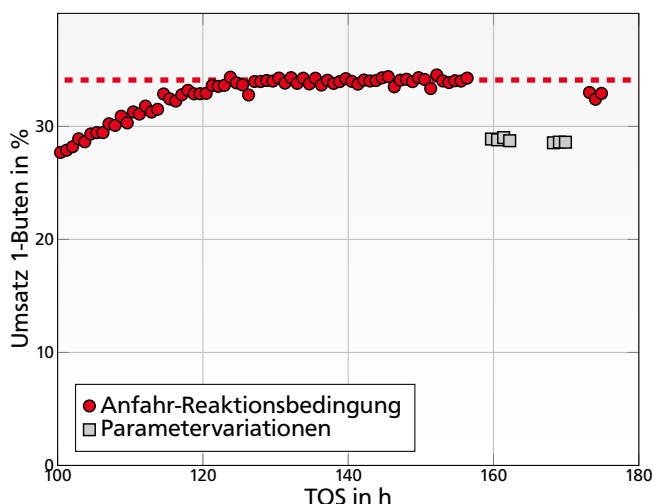
**Abbildung 5.27:** Umsatz bezüglich 1-Buten während des Anfahrvorganges des Versuchs 20140615. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK003;  $m_{\text{Kat}} = 1000 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 4 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = \dot{V}_{\text{N,CO}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 40 \text{ ml min}^{-1}$ .



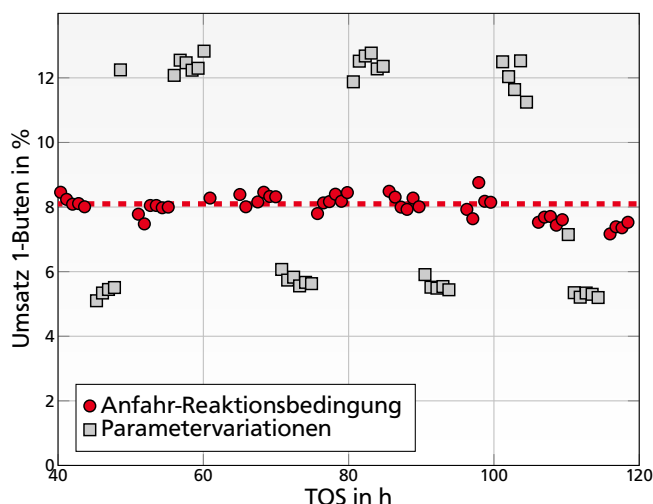
**Abbildung 5.28:** Umsatz bezüglich 1-Buten während des Anfahrvorganges des Versuchs 20140214. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK002;  $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 4 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = \dot{V}_{\text{N,CO}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 5 \text{ ml min}^{-1}$ .

### 5.3.3 Wechsel von Reaktionsbedingungen

In Kapitel 5.3.2 wurde demonstriert dass eine Änderung der Reaktionsbedingungen während des Anfahrvorganges die Aktivität des *SILP*-Katalysators nachhaltig beeinflusst. In Bezug auf kinetische Untersuchungen stellt dies die Aussagekraft einzelner Messergebnisse bei ihren zugehörigen Versuchsbedingungen in Frage, da diese nicht nur von den Bedingungen selbst abhängig wären, sondern zusätzlich noch von der Art und Weise wie diese erreicht wurden. Hierzu wurde in weiteren Versuchen der gezielte Einfluss von Änderungen der Reaktionsbedingungen auf die Aktivität bei Referenzbedingungen untersucht, welche in allen Versuchen die Reaktionsbedingung des Anfahrvorganges darstellt. Hierzu wurde ein 156 Stunden lang equilibrierter und stationärer *SILP*-Katalysator einer Änderung des  $\text{H}_2$ : $\text{CO}$ -Verhältnisses ausgesetzt. Wie in Abbildung 5.29 erkennbar, sinkt der 1-Butenumsatz von 34 % auf 28,5 %. Nach dem Aufrechterhalten dieser Reaktionsbedingung für die Dauer von 13 Stunden, wurden die ursprünglichen Reaktionsbedingungen wiederhergestellt. Die resultierende Aktivität liegt mit 32,5 % leicht unter jener vor der Änderung, ist allerdings im Rahmen der Messfehler als gleich anzusehen. Um das



**Abbildung 5.29:** 20141014. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK005;  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 1 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = \dot{V}_{\text{N,CO}} = 25 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 35 \text{ ml min}^{-1}$ .



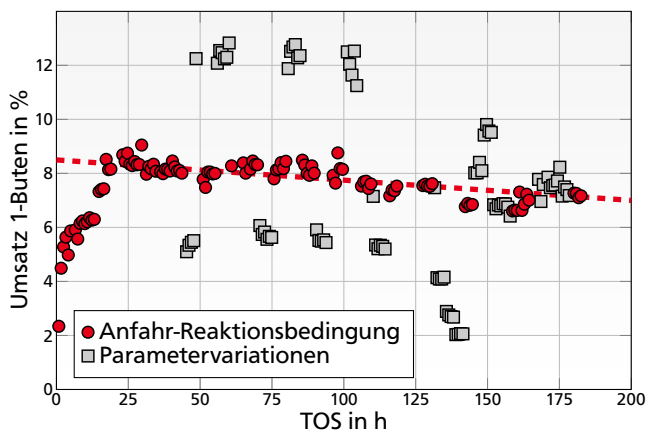
**Abbildung 5.30:** 20140303. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK002;  $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 2 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,H}_2} = \dot{V}_{\text{N,CO}} = 50 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N,He}} = 5 \text{ ml min}^{-1}$ .

System auf einen Hystereseeffekt hin zu untersuchen wurde in einem weiteren Experiment gezielt der periodische Wechsel von Reaktionsbedingungen auf ein *SILP*-Katalysator angewandt. Hierbei wurde das  $\text{H}_2\text{:CO}$ -Verhältnis ausgehend von der Referenz 1:1 zyklisch nach 3:1 und 1:3 variiert. Der in Abbildung 5.30 dargestellte Verlauf des 1-Butenumsatzes lässt keine Hysterese erkennen. Dennoch schwanken die erzielten 1-Butenumsätze bei der Referenzbedingung in einem Bereich von etwa 1 % um den Mittelwert.

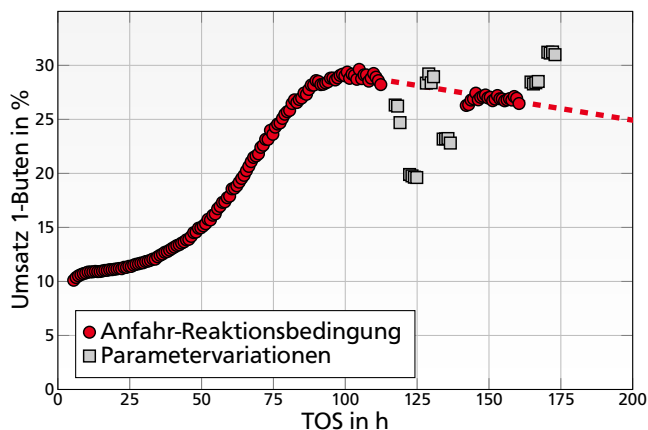
#### 5.3.4 Desaktivierung des Katalysators

Wie in Kapitel 5.3.3 dargestellt, ist die Aktivität identischer Reaktionsbedingungen bei kleinen und kurzen Änderungen im Rahmen des Messfehlers konstant. Über eine längere Versuchslaufzeit mit einer Vielzahl an Änderungen der Reaktionsbedingungen verliert der *SILP*-Katalysator jedoch ein wenig an Aktivität. Dieses Ergebnis zeigt der in Abbildung 5.31 dargestellte Verlauf der Referenzbedingung über die gesamte Katalysatorlaufzeit von 180 Stunden. Beim Betrieb des *SILP*-Katalysators bei geringen Umsätzen und somit unterhalb des Sättigungsdampfdruckes der Aldehyde ist folglich eine leichte Desaktivierung von 0,18 % Umsatz pro Tag erkennbar.

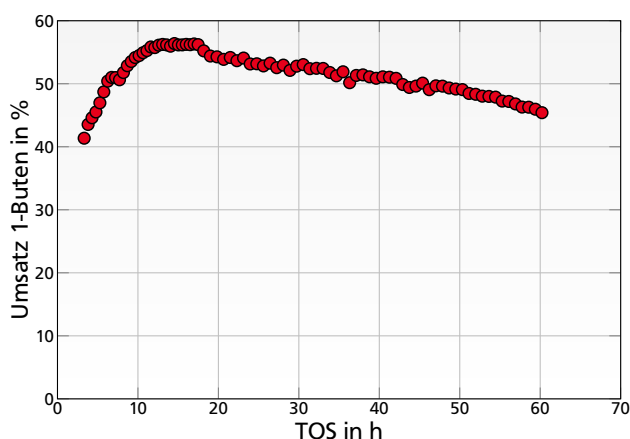
Wird das *SILP*-System jedoch bei höheren Umsätzen betrieben, so kommt es zu einem deutlich ausgeprägten Desaktivierungsverhalten. Die in den Abbildungen 5.33 und 5.34 dargestellten Umsatz-Zeit-Verläufe zeigen eine anfänglich normale Aktivierungsphase des Katalysators. Beim Erreichen eines Umsatzmaximums von 57 % bzw. 49 % setzt jedoch eine kontinuierliche Desaktivierung ein, die sich auch nach über 300 Stunden Versuchslaufzeit im Umsatzbereich von 15 % deutlich fortsetzt.



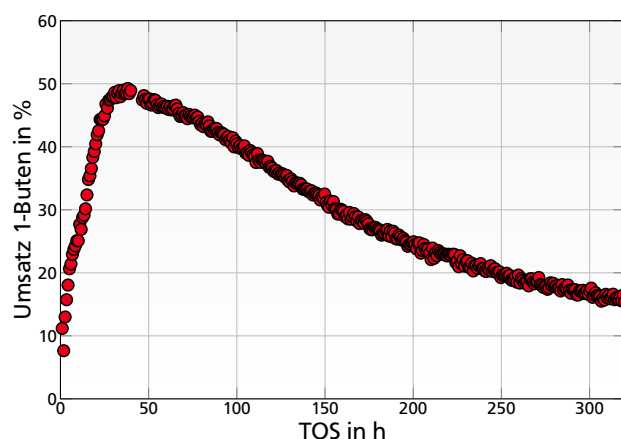
**Abbildung 5.31:** Versuch 20140727. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK003;  $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 1 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 25 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{He}} = 10 \text{ ml min}^{-1}$ .



**Abbildung 5.32:** Versuch 20141128. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK006;  $m_{\text{Kat}} = 300 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 1 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 25 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{He}} = 35 \text{ ml min}^{-1}$ .



**Abbildung 5.33:** Versuch 20140612. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK003;  $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 4 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{He}} = 40 \text{ ml min}^{-1}$ .



**Abbildung 5.34:** Versuch 20140727. Reaktionsbedingungen: Katalysator SK003;  $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{ges}} = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $\dot{m}_{1\text{B}} = 1 \text{ g h}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{N}_2\text{CO}} = 25 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2\text{He}} = 10 \text{ ml min}^{-1}$ .

Eine Erklärung dieses Verhaltens kann sein: Die hier erreichten hohen Umsätze und somit hohen Partialdrücke an Aldehyden im Reaktor lassen die Produkte nicht mehr verdampfen und fluten die Poren. Gleichzeitig kommt es aufgrund der hohen Verweilzeiten in den Poren zu vermehrter Aldoladdition und -kondensation die den Kondensationseffekt weiter verstärkt. Das Koppelprodukt der Aldolkondensation ist Wasser, welches schließlich die Liganden irreversibel durch Hydrolyse zersetzen kann. Auch ein Austrag von Rhodium durch Überlaufen der Poren und somit einem Ausschwämmen des Edelmetall ist nicht auszuschließen. Anschließende Blindmessungen zeigten allerdings keine signifikante Hydroformylierungs- oder Hydrieraktivität der Reaktors und seiner mit Produktgas in Kontakt stehenden Peripherie.

---

## 5.4 Validierung des kinetischen Regimes

---

Für die numerische Modellierung von mikrokinetischen Vorgängen im untersuchten *SILP*-katalysierten Hydroformylierungssystem sind verlässliche Messwerte unerlässlich. Insbesondere die aus den Chromatogrammen errechneten Reaktionsgeschwindigkeiten spielen darin eine zentrale Rolle. Daher muss sichergestellt werden, dass diese nicht durch makrokinetische oder apparative Limitierungen wie beispielsweise Stofftransport- oder Stoffübergangsvorgänge verfälscht sind. Die durchgeführten Untersuchungen zur Sicherstellung des kinetischen Regimes werden im folgenden Kapitel diskutiert.

---

### 5.4.1 Kriterien zur Abschätzung des differentiellen Regimes

---

Die folgenden Versuche sollen einen Einblick darüber geben, in welchem kinetischen Regime der Katalysator betrieben wird. Hierzu wurden zwischen drei und fünf verschiedene Reaktionsbedingungen eingestellt, in denen ein Gasstrom konstanter Zusammensetzung nur in seinem Gesamtfluss variiert wurde. Somit wurde die Verweilzeit der Reaktionskomponenten am reaktiven Zentrum verändert und die Auswirkungen auf den Umsatz der Reaktionen quantitativ erfasst.

Ein Reaktor arbeitet differentiell, wenn

$$\frac{d^2X}{d(W/F)^2} = 0 \quad \text{bzw.} \quad (5.1)$$

$$\frac{dX}{d(W/F)} = \text{const} \quad (5.2)$$

$$TOF = \text{const} \quad (5.3)$$

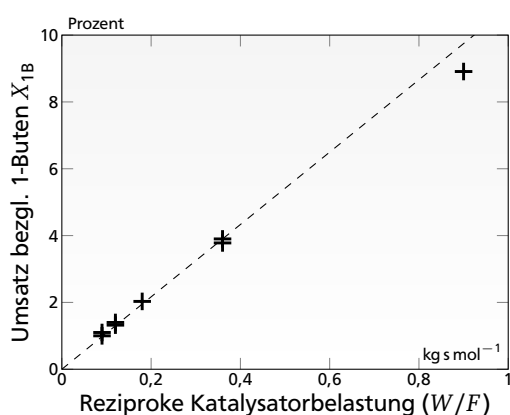
erfüllt ist, d.h. der Umsatz linear mit der modifizierten Verweilzeit – auch reziproke Katalysatorbelastung genannt – ansteigt. Dies bedeutet anschaulich, dass die Gradienten entlang der Katalysatorschüttung und innerhalb der Pore verschwindend gering sind, und somit alle Aktivzentren des Katalysators das selbe umgebende Reaktionsmedium, die selbe Temperatur und den selben Druck besitzen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass sich die Zusammensetzung des Gases beim Durchfluss des katalytisch aktiven Bereiches nicht signifikant ändert und somit der Einfluss der Kinetik vernachlässigbar ist. Somit katalysieren alle Aktivzentren die Reaktionen exakt gleich schnell und die gemessenen makroskopischen Stoffänderungsgeschwindigkeiten sind nun tatsächliche mikrokinetische Reaktionsgeschwindigkeiten und nicht mehr Integrale über die Gesamtheit aller Zentren. Das Aktivzentrum ist nun umgeben von Medium mit gleicher Zusammensetzung wie das Bulk-Medium im Reaktor und kann die Auswirkung einer Flussveränderung bei gleichbleibender Zusammensetzung nicht unterscheiden. Somit bleibt die TOF des Katalysators konstant. Erst wenn die Umsätze zu hoch werden bilden sich aufgrund von Transportlimitierungen Gradienten und der Umsatz sowie die TOFs sinken.



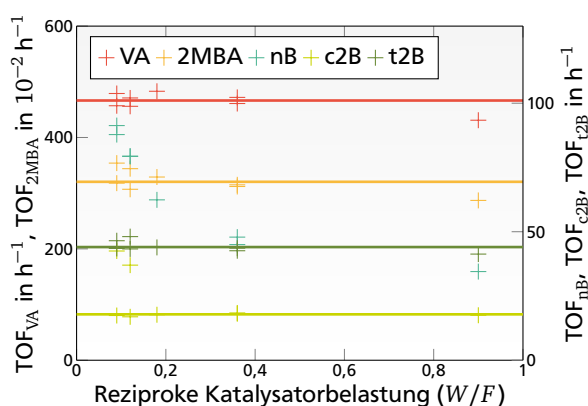
## 5.4.2 Einfluss der Verweilzeit

### Untersuchungen bei kleinen Umsätzen

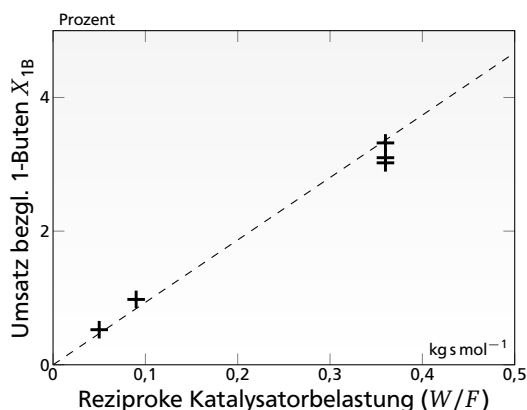
In Abbildung 5.35 sind die Umsätze zweier Versuche gegen die modifizierte Verweilzeit aufgetragen. Die jeweiligen Umsätze sind mit weniger als 10 % vergleichsweise gering, so dass in diesen Fällen noch keine Limitierungen erwartet werden. Man erkennt im Rahmen der Messgenauigkeit einen linearen Bereich bis  $0,4 \text{ kg s mol}^{-1}$ . Darüber hinaus liegen die Aktivitäten in Versuch 20140325 leicht unterhalb der linearen Kurve. Im Rahmen des Messfehlers kann hier allerdings keine Aussage über ein Einknicken der Kurve gemacht werden.



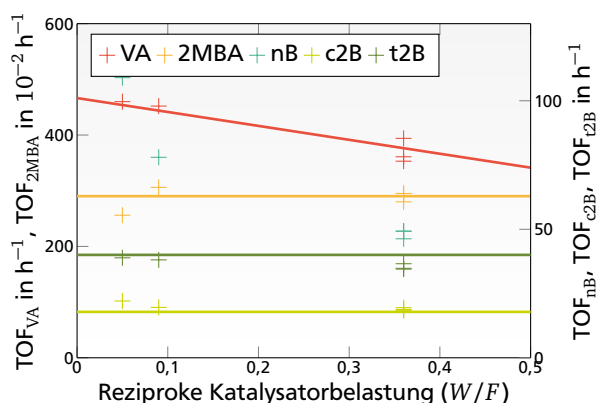
**Abbildung 5.35:** Abhängigkeit des Umsatzes bzgl. 1-Buten von der reziproken Katalysatorbelastung. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 6.11: #20140325Q084, -091, -101, -104, -108, -174, -179.



**Abbildung 5.36:** Abhängigkeit der TOF verschiedener Teilreaktionen von der reziproken Katalysatorbelastung. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 6.11: #20140325Q084, -091, -101, -104, -108, -174, -179.



**Abbildung 5.37:** Abhängigkeit des Umsatzes bzgl. 1-Buten von der reziproken Katalysatorbelastung. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 6.11: #20140402Q045, -053, -057, -108, -123.



**Abbildung 5.38:** Abhängigkeit der TOF verschiedener Teilreaktionen von der reziproken Katalysatorbelastung. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 6.11: #20140402Q045, -053, -057, -108, -123.

Ein genauerer Blick auf die TOFs einiger Teilreaktionen (Abbildung 5.35b) zeigt für die Hydroformylierung zu Valeraldehyd im linearen Bereich des X-W/F-Plots konstante Werte von etwa  $530 \text{ h}^{-1}$ . Die Messpunkte bei  $0,4 \text{ kg s mol}^{-1}$  streuen relativ stark, was darauf zurückzuführen ist, dass dies bei diesem

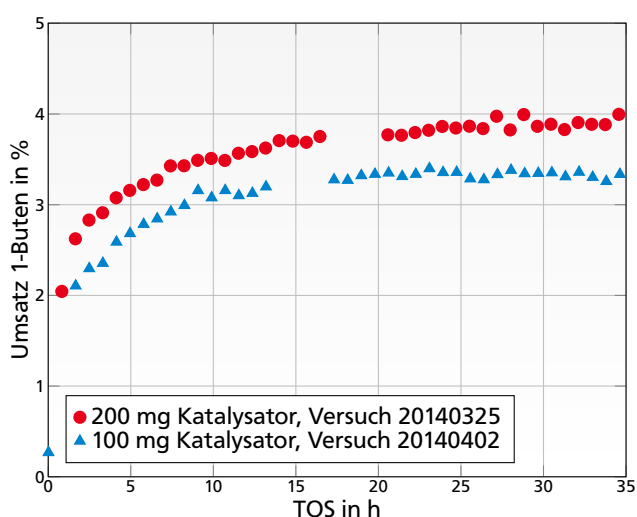
Versuch die Anfahrbedingung war, welche als Referenz über den ganzen Versuch verteilt mehrfach gemessen wurde, und somit durch die vorhergehenden Bedingungen verfälscht wurde. Im Bereich höherer Verweilzeiten geht die TOF im Einklang mit Abbildung 5.37b etwas zurück. Was die anderen Nebenreaktionen anbetrifft, kann man für manche Reaktionen, insbesondere für die Hydrierung zu *n*-Butan, eine starke Zunahme der TOF bei Senkung der Verweilzeit erkennen. Hier ist kein konstanter Bereich erkennbar.

## Variation des Katalysatormasse

Im differentiellen Betrieb sollten außerdem Versuche mit einer doppelten Katalysatormasse bei doppelten Flüssen dieselben Ergebnisse liefern (konstantes W/F). Abbildung 5.39 veranschaulicht die Einlaufphase der Versuche 20140325 (200 mg Kat, Flüsse 5/50/50/2 [He/H<sub>2</sub>/CO in ml<sub>N</sub> min<sup>-1</sup>/ 1-Buten in g h<sup>-1</sup> ]) und 20140402 (100 mg Katalysator, 2,5/25/25/1). Die Einlaufphasen sind nicht deckungsgleich. Auch der Umsatz ist im stationären Zustand nicht gleich. Eine Darstellung der TOFs der einzelnen Reaktionen bestätigt dies.

**Tabelle 5.5:** Vergleich von Umsatz und TOFs nach Erreichen der ersten Stationarität für verschiedene Nebenreaktionen zweier Versuche mit gleicher modifizierter Verweilzeit W/F.

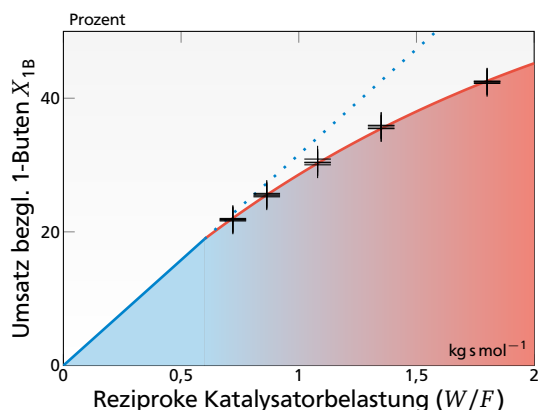
Versuch	Umsatz [%]	TOF nB [h <sup>-1</sup> ]	c2B [h <sup>-1</sup> ]	t2B [h <sup>-1</sup> ]	2MBA [h <sup>-1</sup> ]	VA [h <sup>-1</sup> ]	HS2 [h <sup>-1</sup> ]
V20140325	4,1	44,7	12,1	42,3	3,3	506	3,3
V20140402	3,5	41,1	17,5	32,4	3,2	433	2,6



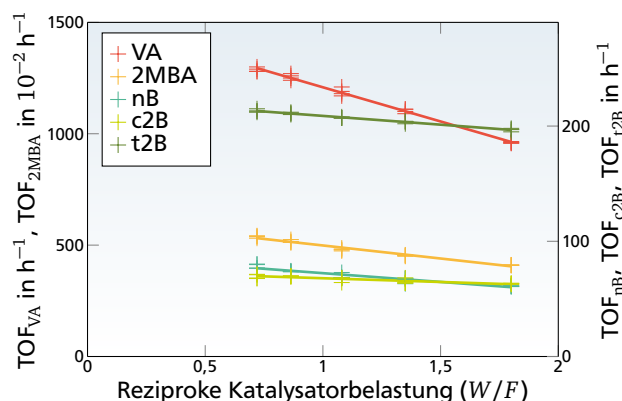
**Abbildung 5.39:** Vergleich zweier Einlaufphasen mit gleicher modifizierter Verweilzeit W/F = 0,36. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 6.11.

## Untersuchungen bei höheren Umsätzen

Weiterhin wurde der differentielle Betrieb in zwei Versuchen untersucht, die bei deutlich höheren Umsätzen durchgeführt wurden. Hierbei wurden zwei verschiedene *SILP*-Katalysatoren verwendet: ein Katalysator der Charge SK005 mit 5 % Porenfüllgrad sowie einer der Charge SK006 mit 10 % Porenfüllgrad.



**Abbildung 5.40:** Zusammenhang zwischen Umsatz und modifizierter Verweilzeit. Versuchsbedingungen: Anhang, Tabelle 6.11, Versuch 20141211.

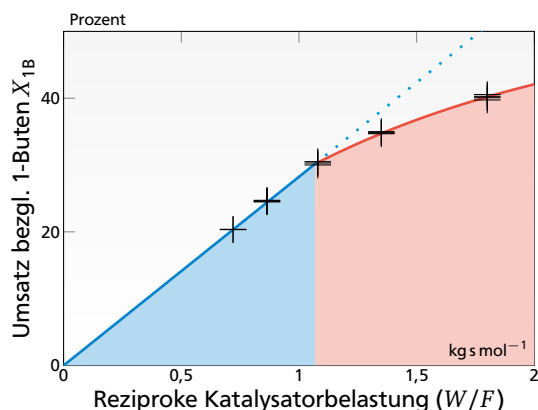


**Abbildung 5.41:** Zusammenhang zwischen TOF und modifizierter Verweilzeit. Versuchsbedingungen: Anhang, Tabelle 6.11, Versuch 20141211.

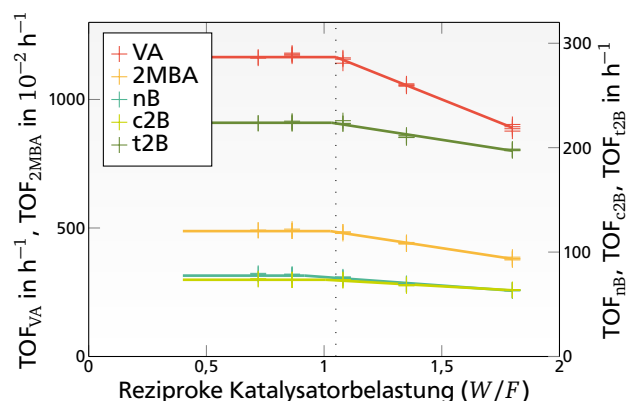
Wie in Abbildung 5.40 veranschaulicht, zeigt das Umsatz-(W/F)-Diagramm nun einen von den oben gezeigten Diagrammen deutlich unterschiedlichen Verlauf auf. Die Umsätze bei den fünf untersuchten modifizierten Verweilzeiten zeigen hier keinen linearen Zusammenhang mehr über den gesamten Verweilzeitbereich. Es ist ein deutliches Abknicken der Kurve bei höheren Umsätzen zu erkennen, wobei der ursächliche Grund in diesem Bereich der kinetische Einfluss durch die bei höheren Umsätzen bemerkbaren Konzentrationsänderungen ist. Der lineare Bereich endet deutlich vor dem ersten Messpunkt. Die Referenzbedingung, um welche die Partialdruckvariationen variiert wurden, zeigt noch etwa 90 % der unlimitierten Aktivität. Dies sollte für die anschließende numerische Modellierung noch akzeptabel sein, wobei bedacht werden sollte, dass dieser systematische Fehler bei Partialdruckvariationen mit höherer Katalysatoraktivität die Ergebnisse verfälschen könnten.

Der Einbruch der Aktivität in nicht-differentiellen Bereich macht sich auch in den TOFs der Einzelreaktionen bemerkbar. Ein Blick in Abbildung 5.41 zeigt eine konstante, in erster Näherung lineare, Abnahme der TOFs. Diese ist für die Hydroformylierungsreaktionen stärker ausgebildet als für die Hydrier- oder die Isomerisierungsreaktionen. Den stärksten Abfall zeigt die Bildungsreaktion von Valeraldehyd. Selbst für die kleinsten reziproken Katalysatorbelastungen ist kein konstanter Aktivitätsverlauf erkennbar. Es ist daher anzunehmen, dass in diesem System der stoff- und wärmetransportlimitierungsfreie Bereich bei unter 20 % Umsatz liegt.

Auch beim Versuch mit dem Katalysator SK005 zeigt sich ein ähnlicher Verlauf (Abbildung 5.42). Hier ist ebenfalls ein Einbruch des Umsatzes bei höheren reziproken Katalysatorbelastungen sichtbar. Allerdings existiert hier im untersuchten Bereich ein Gebiet mit linearer Abhängigkeit – dem differentiellen Regime. Die Messpunkte bei den drei kleinsten modifizierten Verweilzeiten liegen in sehr guter Übereinstimmung auf einer Ursprungsgeraden. Der für die kinetischen Messungen untersuchte Bereich um die Referenzmessung liegt hier an der Grenze zwischen differentiell und nicht-differentiell. In guter Näherung kann hier angenommen werden, dass die gemessenen kinetischen Größen frei von Limitierungseffekten sind.



**Abbildung 5.42:** Abhängigkeit des Umsatzes bezüglich 1-Buten von der modifizierten Verweilzeit. Versuchsbedingungen: Anhang, Tabelle 6.11, Versuch 20141105.



**Abbildung 5.43:** Zusammenhang zwischen TOF und modifizierter Verweilzeit. Versuchsbedingungen: Anhang, Tabelle 6.11, Versuch 20141105.

Ein detaillierterer Blick in das TOF-(W/F)-Diagramm (Abbildung 5.43) bestätigt den eben beschriebenen Sachverhalt. Hier ist deutlich der differentielle Bereich bis etwa  $1,05 \text{ kg s mol}^{-1}$  zu erkennen. Dies ist für alle betrachteten Reaktionen gleichermaßen der Fall. Im nicht-differentiellen Regime sind analog wie in Abbildung 5.41 die Hydroformylierungsreaktionen die bei Zunahme der modifizierten Verweilzeit am stärksten einbrechenden Reaktionen.

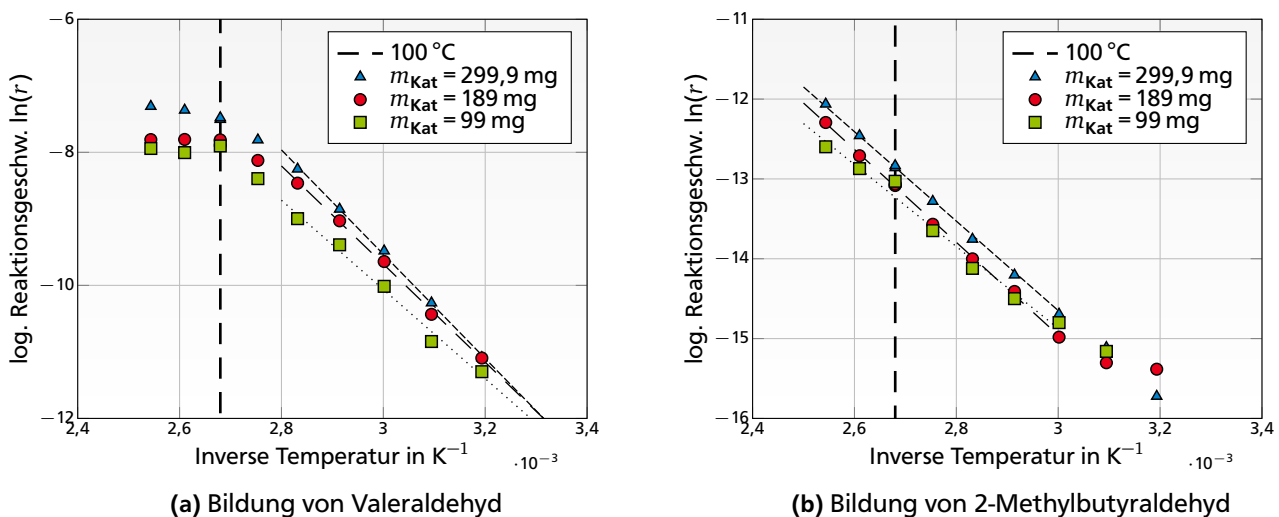
### 5.4.3 Bestimmung der Aktivierungsenergien

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergien der jeweiligen Einzelreaktionen wurden Reaktionsgeschwindigkeiten in Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen bestimmt. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird der in Gleichung 5.4 abgebildete ARRHENIUS-Ansatz verwendet.

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R T}\right) \quad (5.4)$$

$$\ln(r_m) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(k_0) \quad (5.5)$$

Zugänglich ist die Aktivierungsenergie schließlich über eine Auftragung der linearisierten und in die kinetischen Gleichungen eingesetzten Form nach Gleichung 5.5. Eine lineare Regression in einem geeigneten Bereich liefert die Aktivierungsenergie über die Geradensteigung. ARRHENIUS-Plots für die Hydro-



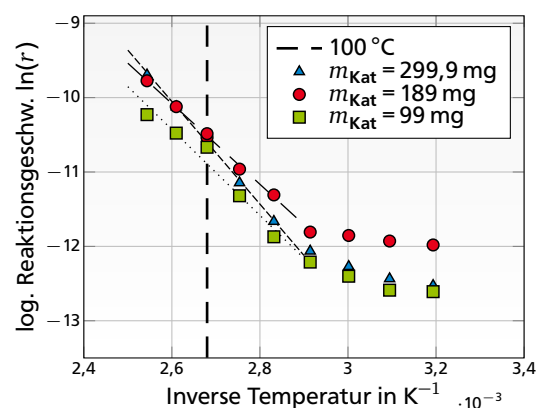
**Abbildung 5.44:** ARRHENIUS-Plots zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien der Hydroformylierung bei unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten im Reaktor. Versuchsbedingungen: siehe Tabelle 5.6.

formylierung zu Valeraldehyd bei verschiedenen mittleren Verweilzeiten im Reaktor sind in Abbildung 5.44a dargestellt. Hierbei ist im Bereich tiefer bis mittlerer Temperaturen ein linearer Bereich zu erkennen, in dem die Aktivierungsenergie dieser Reaktion zu  $55,7\text{--}65,2\text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt wurde. Dieser Wert ist im Einklang mit den in der Literatur bekannten Aktivierungsenergien für vergleichbare Reaktionen. Bei höheren Temperaturen ist allerdings eine deutliche Abweichung vom linearen Verhalten zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten zu erkennen. Solch ein Effekt kann üblicherweise mit dem Auftreten von Stofftransportlimitierungen erklärt werden. Dies kann hierbei allerdings nicht bewiesen werden. Ebenso ist ein Wechsel des Mechanismus bzw. des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes oder das Auftreten von Phasenübergängen möglich. Dieser limitierte Bereich beginnt etwa ab einer Temperatur von  $100\text{ °C}$ , so dass für kinetische Experimente keine Messwerte oberhalb dieser miteinbezogen wurden.

Im Gegensatz hierzu ist für die Nebenreaktion zu 2-Methylbutyraldehyd kein Einbruch bei höheren Temperaturen ersichtlich. Dies ist bemerkenswert, da die für die Bildung der jeweiligen Spezies ausschlaggebenden Teilschritte im Katalysezyklus erst nach der Addition von 1-Buten am katalytisch aktiven Zentrum stattfinden. Somit ist eine Limitierung aufgrund eines zu langsamen Transportes von 1-Buten aus der Gasphase in die Katalysatorpore und ebenso eine gas-flüssig Stoffübergangslimitierung auszuschließen. Für die Bildung von 2-Methylbutyraldehyd wurde eine Aktivierungsenergie von etwa 42,7–48,3 kJ mol<sup>-1</sup> ermittelt, und liegt somit leicht unterhalb jener des linearen Produkts Valeraldehyd. Für die Hydrierung und Isomerisierungsreaktionen wurden näherungsweise die Bildungs-

**Tabelle 5.6:** Durch lineare Regression ermittelte scheinbare Aktivierungsenergien verschiedener bei der Hydroformylierung von 1-Buten ablaufenden Reaktionen bei unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten im Reaktor. Reaktionsbedingungen:  $\dot{m}_m(1B) = 5 \text{ g h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ;  $\dot{V}_m(\text{H}_2) = \dot{V}_m(\text{CO}) = 90 \text{ gh}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ;  $\dot{V}_m(\text{He}) = 100 \text{ gh}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ;  $p = 10 \text{ bar}$ ;  $U = 6000 \text{ min}^{-1}$ ;  $T = 40 - 120^\circ\text{C}$ .

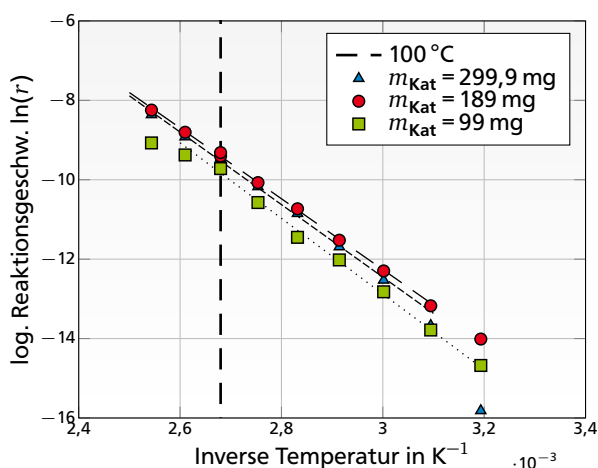
Produkt	99 mg Kat. [kJ mol <sup>-1</sup> ]	189 mg Kat. [kJ mol <sup>-1</sup> ]	299.9 mg Kat. [kJ mol <sup>-1</sup> ]
Valeraldehyd	55,7	61,3	65,2
2-Methylbutyraldehyd	42,7	48,3	46,6
<i>n</i> -Butan	47,9	45,1	57,4
<i>cis</i> -2-Buten	79,2	74,1	75,9
<i>trans</i> -2-Buten	92,6	85,4	90,5



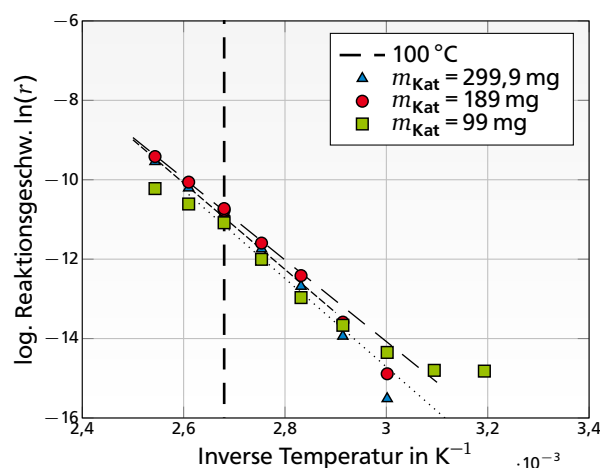
**Abbildung 5.45:** ARRHENIUS-Plots zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien der Hydrierung zu *n*-Butan bei unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten im Reaktor. Versuchsbedingungen: siehe Tabelle 5.6.

rate als Reaktionsgeschwindigkeit verwendet. Hieraus ergeben sich scheinbare Aktivierungsenergien von 45,1–57,4 kJ mol<sup>-1</sup>. Der für deren Ermittlung gewählte Temperaturbereich beträgt 70–120 °C. Bei niedrigeren Temperaturen weisen die Kurven im in Abbildung 5.45 gezeigten ARRHENIUS-Plot eine asymptotische Annäherung an konstante Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Da bei den in diesem Temperaturbereich vorherrschenden thermodynamischen Bedingungen die Aldehyde in Reinform flüssig vorliegen, ist ein Fluten des Porensystems mit Produkt zu erwarten und damit ein allmählicher Austrag des Edelmetalls nicht auszuschließen. Da ein Betrieb eines *SILP*-Katalysators unter solchen Bedingungen nicht sinnvoll ist soll hier auf die weitere Diskussion des oben genannten Phänomens verzichtet werden.

Nach bekanntem Prinzip wurden auch die Isomerisierungsreaktionen untersucht, wobei für die Bildung von *cis*-2-Buten 74,1–79,2 kJ mol<sup>-1</sup> und für *trans*-2-Buten 85,4–92,6 kJ mol<sup>-1</sup> als scheinbare Aktivierungsenergie bestimmt wurden (Abbildungen 5.46 und 5.47). Somit liegen diese Werte deutlich über jenen der Hydroformylierung und der Isomerisierung.



**Abbildung 5.46:** ARRHENIUS-Plots zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien der Isomerisierungsreaktionen zur Bildung von *cis*-2-Buten bei unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten im Reaktor. Versuchsbedingungen: siehe Tabelle 5.6.



**Abbildung 5.47:** ARRHENIUS-Plots zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien der Isomerisierungsreaktionen zur Bildung von *trans*-2-Buten bei unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten im Reaktor. Versuchsbedingungen: siehe Tabelle 5.6.

#### 5.4.4 Wärme- und Stofftransportlimitierungen

Das *SILP*-System zeichnet sich durch einen komplexen inneren Aufbau mit mehreren fluiddynamischen Grenzflächen aus, bedingt durch die große Anzahl an eingesetzten Phasen. Die Übergänge zwischen diesen stellen potentielle Barrieren für die Übertragung von Stoffen und der Wärme dar.

##### Interpartikuläre Transportlimitierungen

Gradienten in der Gasphase des Reaktors sind in den Verweilzeituntersuchungen in Kapitel 5.2.2 untersucht worden. Hieraus geht hervor, dass das System oberhalb von Rotordrehzahlen von  $5000 \text{ min}^{-1}$  in guter Näherung als gradientenfrei betrachtet werden kann. Somit liegen auch keine Stofftransportlimitierungen zwischen den Katalysatorpartikeln vor. Durch die guten Mischeigenschaften des BERTY-Reaktors werden auch lokale Temperaturunterschiede des Mediums schnell über den gesamten Reaktorinhalt verteilt und somit reduziert. Weiterhin wird der Austausch der Wärme mit dem Heizmantel durch die große Oberfläche des Reaktors gefördert. Einzig ein geringer Temperaturgradient entlang des Katalysatorschüttung ist während der Reaktion zu beobachten. Die Differenz von meist deutlich unter einem Kelvin (vgl. Abbildung 5.18) ist allerdings gering und wird für die kinetische Untersuchungen nicht als signifikant angesehen.

## Limitierungen in der laminaren Grenzschicht des Katalysatorpartikels

Um mit Fluid um- oder angeströmte Objekte bildet sich aufgrund von Scherkräften eine laminare Grenzschicht auf der Oberfläche aus. Diese als *äußerer Film* bezeichnete Schicht ist somit bei heterogenen Katalysatoren die erste Hürde für Edukte um an ein aktives Zentrum zu gelangen sowie die letzte für den Abtransport der Produkte. Die Dicke dieser Schicht und somit das Maß der Limitierung wird von der Strömungsgeschwindigkeit des umgebenden Gases und der Gaszusammensetzung bestimmt. Die laminare Grenzschicht um die einzelnen *SILP*-Katalysatorpartikel kann im Falle von zu langsamen Stoffübergängen eine potentielle Limitierung für den Stofftransport darstellen. Um eine solche auszuschließen kann die Strömungsgeschwindigkeit um die Partikel bei Konstanthaltung der die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussenden Größen variiert werden und ihr Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet werden. Im BERTY-Reaktor wird die Durchströmung des Katalysatorbettes durch die interne Vermischung des Reaktorinhaltes mittels eines Rotors realisiert. Daher entspricht eine in Kapitel 5.2.2 diskutierte Variation der Rotordrehzahl ebenfalls einer Variation der äußeren Filmdicke und somit auch des Filmdiffusionswiderstandes. Die in Abbildung 5.17 dargestellte Abhängigkeit der makroskopischen Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Buten von der Drehzahl zeigt keinen Hinweis einer Filmdiffusionslimitierung oberhalb von  $5000 \text{ min}^{-1}$ .

Zum weiteren Ausschluss einer Filmdiffusionslimitierung können literaturbekannte Kriterienungleichungen genutzt werden. Für die Abschätzung des limitierenden Bereiches, bzw. der weiteren Validierung wird das Kriterium von MEARS herangezogen.<sup>[160]</sup>

$$C_{\text{Mears, m}} = \frac{r_{\text{eff}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot \frac{d_p}{2} \cdot n}{c_{\text{bulk}} \cdot k_{\text{Film}}} < 0,15 \quad (5.6)$$

Hierbei wird für  $c_{\text{bulk}}$  die 1-Butenkonzentration während der größten in dieser Arbeit beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit bei  $100^\circ\text{C}$  herangezogen. Diese wird mittels des idealen Gasgesetzes nach Gleichung 5.7 aus dem Partialdruck errechnet. Die weiteren katalysatorspezifischen Größen  $\rho_{\text{Kat}}$  und  $d_p$  sind im Anhang in Tabelle 5.7 aufgelistet.

$$c_{\text{bulk}} = c_{1\text{B, max}} = \frac{p_{1\text{B}}}{R \cdot T} = \frac{106466 \text{ Pa}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 373,15 \text{ K}} = 34,3 \text{ mol m}^{-3} \quad (5.7)$$

Der Filmdiffusionsübergangskoeffizient  $k_{\text{Film}}$  wird mittels der Korrelationsgleichungen 5.8 nach BAERNS *et al.* und 5.9 nach HOUGEN ermittelt.<sup>[161,162]</sup>

$$J_{12} = \frac{Sh}{Re \cdot Sc^{0,33}} = \frac{k_{\text{Film}} \cdot \nu^{0,67}}{u_0 \cdot D_{12}^{0,67}} \quad (5.8)$$

$$J_{12} = 0,84 \cdot Re^{-0,51} \quad (5.9)$$

$$Re = \frac{G}{a_v \cdot \phi \cdot \mu} \quad (5.10)$$



Somit erhält man mit  $C_{\text{Mears, max}} = 0,0032$  einen deutlich unterhalb der kritischen Grenze liegenden Wert. Eine Filmdiffusionslimitierung wird daher ausgeschlossen.

Für die Abschätzung des Wärmedurchgangs an der laminaren Grenzschicht wird ein weiteres Kriterium von MEARS herangezogen.<sup>[160]</sup> Der in diese Gleichung eingehende Wärmeübergangskoeffizient wird über eine Korrelation von LITTMAN *et al.* nach Gleichung 5.12 sowie den reaktionstechnischen Grundgleichungen 5.13 und 5.14 berechnet.<sup>[162,163]</sup>

$$C_{\text{Mears, h}} = \left| \frac{-\Delta H_R \cdot r_{\text{eff}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot \frac{d_p}{2}}{h \cdot T_{\text{bulk}}} \right| \cdot \frac{E_A}{R \cdot T_{\text{bulk}}} < 0,15 \quad (5.11)$$

$$j_h = 0,89 \cdot Re^{-0,59} \cdot Pr^{-0,33} \quad (5.12)$$

$$j_h = \frac{Nu}{Re \cdot Pr^{0,33}} \quad (5.13)$$

$$Nu = \frac{h \cdot d_p}{\lambda_f} \quad (5.14)$$

Der Einsatz der in Tabelle 5.7 aufgeführten Reaktions- und Stoffparameter liefert einen Wert von  $C_{\text{Mears, h}} = 0,0009$ . Somit ist die Wärmeabfuhr durch die äußere Grenzschicht ebenfalls nicht als limitierender Faktor zu erwarten.

### Intrapartikuläre Limitierungen

Unzureichender Stofftransport innerhalb der Poren ist der häufigste Grund für Transportlimitierungen in heterogenkatalytischen Systemen. Eine Methode diesen Einfluss abzuschätzen liefert das Modul von WEISZ und PRATER,  $\Phi_{\text{WP}}$ .<sup>[164]</sup>

$$\Phi_{\text{WP}} = \frac{d_p^2}{4} \cdot \frac{r_{\text{eff}}}{D_{\text{eff}} \cdot c_{\text{bulk}}} \leq 1 \quad (5.15)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  für 1-Buten wird aus KNUDSEN- und molekularer Diffusion angenähert.

$$D_{\text{eff}} = \left[ \frac{\tau}{\epsilon_p} \cdot \left( \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_K} \right) \right]^{-1} \quad (5.16)$$

$$D_K = 48,5 \cdot d_p \cdot \sqrt{\frac{T}{M_1}} \quad (5.17)$$

Das hieraus resultierende WEISZ-PRATER-Modul liegt für eine freie Pore mit  $\Phi_{\text{WP}} = 0,023$  deutlich unter dem Grenzwert von Eins.

Meist ist für Gasphasenreaktionen der Wärmedurchgang durch die äußere Grenzfläche der kritische Faktor im Vergleich zum Wärmetransport innerhalb des Partikels was Wärmetransportlimitierungen anbelangt.<sup>[165]</sup> Durch die meist höhere Wärmeleitfähigkeit des Trägermaterials wird die Reaktionswärme effektiv an den Partikel als Ganzen abgeführt. Aufgrund des Ausschlusses von Transportlimitierungen von der Partikeloberfläche an das umgebende Fluid in Kapitel 5.4.4 wird der Wärmetransport im *SILP*-Partikel als unproblematisch angesehen.

**Tabelle 5.7:** Parameter für die Berechnung von Stoff- und Wärmeübergangskriterien.

Größe	Symbol	Wert	Einheit	Anmerkung
Tortuositätsfaktor	$\tau$	1,27	–	Quelle: [139]
Porenvolumen	$\epsilon_p$	0,5	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	gemittelt
molekularer Diffusionskoeffizient	$D_{12}$	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Quelle: [139]
KNUDSENDiffusionskoeffizient	$D_K$	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Quelle: [139]
effektiver Diffusionskoeffizient	$D_{\text{eff}}$	$8,97 \cdot 10^{-9}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Quelle: [139]
effektive Reaktionsgeschwindigkeit	$r_{\text{eff}}$	$7,21 \cdot 10^{-3}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$	Probe 20141105Q399
Bulkkonzentration 1-Buten	$c_{\text{bulk}}$	34,3	$\text{mol m}^3$	Probe 20141105Q399

---

## 5.5 Kinetische Untersuchungen

---

### Prinzipielles Vorgehen

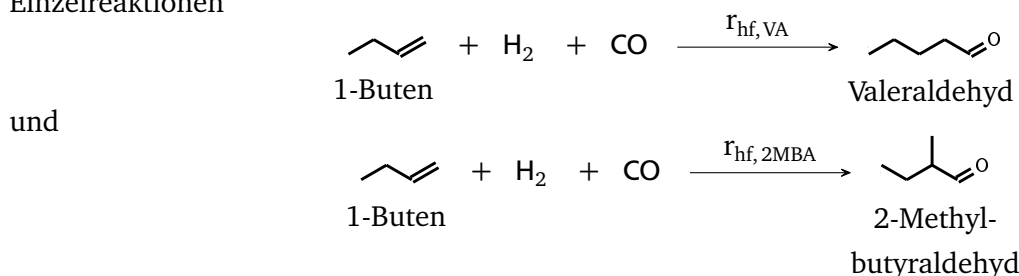
Ein formalkinetisches Modell hat das Ziel, das Verhalten eines reaktiven Systems mit einfachen mathematischen Zusammenhängen beschreiben zu können. Es hegt nicht den Anspruch einer plausiblen Erklärung aller physikalisch-chemischen Phänomene, da in einem formalkinetischen Modell Zwischenschritte im Reaktionsnetzwerk bewusst vernachlässigt oder zusammengefasst werden. Das Augenmerk liegt hierbei eher auf der möglichst exakten quantitativen Übereinstimmung von Experiment und Modell. Daher können die in solch einem Modell verwendeten Parameter wie Reaktionsordnungen, Geschwindigkeits- oder Adsorptionskonstanten auch physikalisch ungewöhnliche oder auch negative Werte annehmen. Da das formalkinetische Modell nur einen kleinen Ausschnitt der globalen Kinetik widerspiegeln kann, ist es maximal im definierten Grenzbereich der experimentellen Messungen – gegeben durch Druck, Temperatur, Konzentrationen und Katalysatorbelastungen – gültig. Eine Extrapolation in den nicht definierten Bereich ist unzulässig.

### Datenbasis und mathematisches Modell

Zur Erzeugung einer Datenbasis für die Überprüfung der folgenden kinetischen Modelle wurde während den Experimenten 20141105, 20141128 und 20141211 mehrere Einflussfaktoren auf die Reaktion variiert. Im Speziellen sind dies die Partialdrücke von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und 1-Buten, sowie Verweilzeiten und Temperaturen. Mehrere Experimente wurden derart gestaltet, dass eine Einflussgröße unter minimalen Änderungen aller anderen relevanten Größen variiert wurde. Dies erlaubt die Untersuchung des Einflusses einer einzelnen Messgröße möglichst orthogonal. Weiterhin wurden gleichzeitige Variationen von mehreren Einflussfaktoren durchgeführt. Dies zielt darauf, die Datendichte im betrachteten Parameterraum zu erhöhen, und somit die statistische Signifikanz der Modelle zu vergrößern. Die für die numerische Modellierung durchgeführten Experimente sowie die für die jeweils untersuchten Modelle einbezogenen Variationen sind im Anhang in den Tabellen 6.12 bis 6.14 dargestellt.

### 5.5.1 Hydroformylierung

Im Folgenden soll der Einfluss der reaktiven Komponenten Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und 1-Buten auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierungsreaktionen zu Valeraldehyd und 2-Methylbutyraldehyd diskutiert werden. Hierfür werden zunächst Partialdruckvariationen einzelner Eduktkomponenten betrachtet und anhand eines zweiparametrischen Modells mathematisch beschrieben. Darauf aufbauend folgen drei- und vierparametrische Modelle durch sukzessive Einbindung von weiteren beteiligten Reaktanden zur numerischen Beschreibung mehrdimensionaler Partialdruckvariationen. Für eine formalkinetische Betrachtung wird das Reaktionsnetzwerk in einzelne Bruttoreaktionen aufgeteilt, welche den intrinsischen mikrokinetischen Mechanismus bewusst vernachlässigen. Die in dieser Arbeit untersuchte Hydroformylierung von 1-Buten wird somit ausgehend von 1-Buten als paralleler Ablauf der Einzelreaktionen



zu den beiden Strukturisomeren Valeraldehyd und 2-Methylbutyraldehyd betrachtet. Der generelle formalkinetische Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit lautet

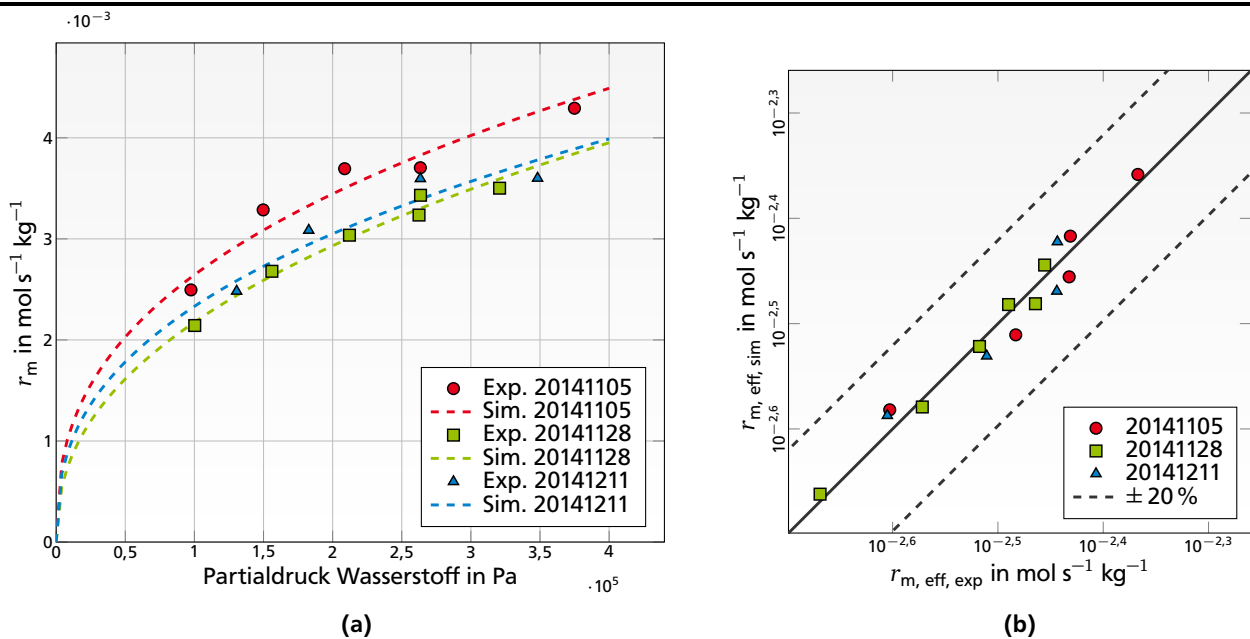
$$r_{\text{m, hf}} = k \cdot \prod_i \left( \frac{p_i}{1 \text{ Pa}} \right)^{n_i} \quad (5.18)$$

#### Einzelvariation des Wasserstoffpartialdruckes

Zunächst soll die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck bei der Bildung der beiden Aldehyde ermittelt werden. Zur mathematischen Beschreibung wird der zweiparametrische Potenzansatz

$$r_{\text{m, hf, j}} = k \cdot \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \right)^{n_{\text{H}_2}} \quad (5.19)$$

verwendet, welcher  $k$  und  $n_{\text{H}_2}$  als freie Parameter aufweist. Die geschätzten Parameter sowie Gütekriterien für die Qualität der Schätzung sind in den Tabellen 5.8 zusammengefasst. Wie in Abbildung 5.48a dargestellt ist, zeigt sich, dass dieser sehr simple Modellansatz die Hydroformylierung zu Valeraldehyd vom Trend her gut beschreiben kann. Bei genauerer Betrachtung von Abbildungen 5.48a erkennt man, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten für kleine und große Wasserstoffpartialdrücke über- und für mittlere Wasserstoffpartialdrücke vom Modell systematisch unterschätzt werden. Wie zu erwarten ergibt sich eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck von positiver Ordnung. Die ermittelten Ordnungen von 0,38 bis 0,43 liegen im erwarteten Bereich und sind im Rahmen



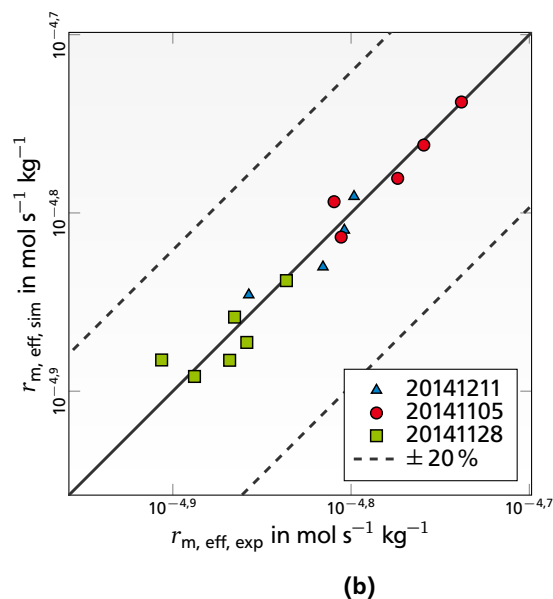
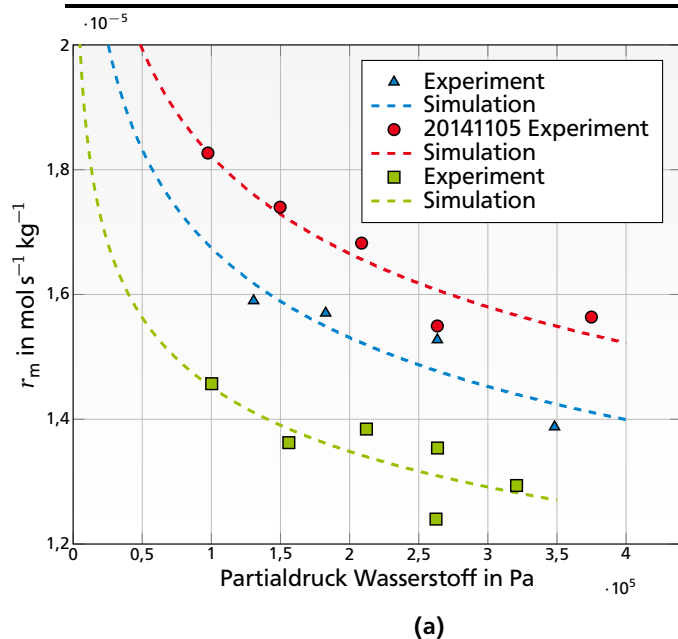
**Abbildung 5.48:** Ergebnisse der Parameterschätzung der Reaktionsordnungen und der präexponentiellen Faktoren für Partialdruckvariationen von Wasserstoff für die Bildung von Valeraldehyd nach einem reduzierten Potenzansatz unter Konstanzhaltung aller weiteren Eduktpartialdrücke. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 6.11.

des Messfehlers identisch. Für den Katalysator mit einem Porenfüllgrad  $\alpha$  von 5 % ergeben sich insgesamt leicht höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als für den Katalysator mit  $\alpha = 10\%$ , die sich auch in der größten der drei ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von  $3,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$  ausdrückt. Der Vergleich der Versuche 20141211 und 20141128, welche mit dem gleichen Katalysator und den gleichen Verweilzeiten sowie Restpartialdrücken durchgeführt wurden, zeigt nahezu deckungsgleiche Verläufe. Auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Referenzbedingung ist gleich groß. Allerdings sind die ermittelten Parameter gegensätzlich unterschiedlich. Die etwas kleinere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 20141128 wird durch eine etwas größere Reaktionsordnung kompensiert. Dies legt nahe, dass die zu schätzenden Parameter  $k$  und  $n_{\text{H}_2}$  statistisch korreliert sind. Eine quantitative Be-

**Tabelle 5.8:** Ergebnisse der Parameterschätzungen zur Beschreibung des Einflusses von Wasserstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung zu Valeraldehyd und 2-Methylbutyraldehyd. Modell: Potenzansatz nach Gleichung 5.19.

Reaktion	Experiment	Katalysator	$\alpha$	$k$	$n_{\text{H}_2}$	$ \overline{\Delta r_m} $	$R^2$
$r_{\text{hf, VA}}$	20141211	SK006	10 %	$2,70 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0,39	4,84 %	0,880
	20141105	SK005	5 %	$3,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0,38	4,33 %	0,937
	20141128	SK006	10 %	$1,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0,43	2,08 %	0,978
$r_{\text{hf, 2MBA}}$	20141211	SK006	10 %	$7,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$	-0,13	2,26 %	0,796
	20141105	SK005	5 %	$8,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$	-0,13	1,55 %	0,911
	20141128	SK006	10 %	$4,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$	-0,11	2,51 %	0,663

schreibung der Hydroformylierung zu 2-Methylbutyraldehyd gelingt mit dem verwendeten Potenzansatz ebenfalls zufriedenstellend (Abbildung 5.49). Die mittlere Abweichung beträgt hier 1,55 % bis 2,51 %. Jedoch zeigt sich bei der Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff ein gänzlich anderes Bild – es werden wider Erwarten deutlich negative Werte erhalten. Hierfür kommen nur mechanistische Gründe in Frage. Der wahre intrinsische Mechanismus ist somit durch die reine Betrachtung eines Elementarreaktionsanaloges Potenzansatzes nicht abbildbar.



**Abbildung 5.49:** Ergebnisse der Parameterschätzung der Reaktionsordnungen und der präexponentiellen Faktoren für Partialdruckvariationen von Wasserstoff für die Bildung von 2-Methylbutyraldehyd nach einem reduzierten Potenzansatz unter Konstanthaltung aller weiteren Eduktpartialdrücke. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 6.11.

### Einzelvariation des Kohlenstoffmonoxidpartialdruckes

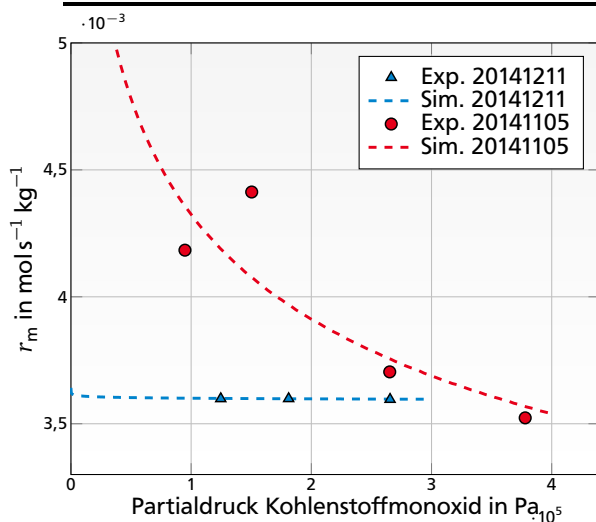
Weiterhin wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Kohlenstoffmonoxidpartialdruck nach gleichem Schema ermittelt. Hierbei wird Gleichung

$$r_{m,j} = k \cdot \left( \frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ} \right)^{n_{\text{CO}}} \quad (5.20)$$

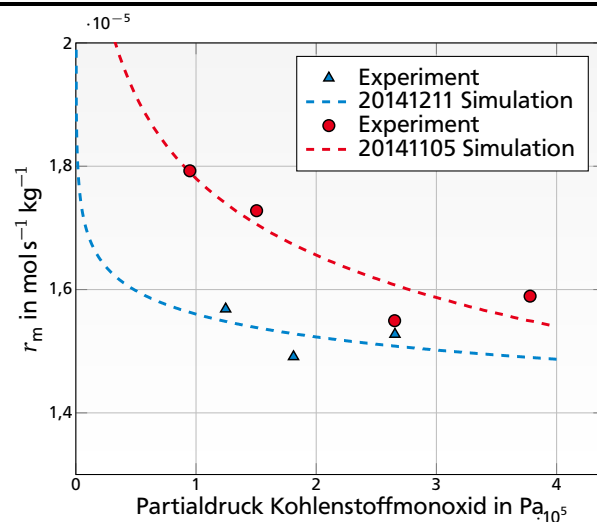
für die mathematische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit in die Parameterschätzung einbezogen. Die experimentellen sowie die modellierten Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit sind in Abbildung 5.50 dargestellt. Auch hier zeigen die Experimente der Tendenz nach das erwartete Verhalten. Die Reaktionsordnungen bezüglich Kohlenstoffmonoxid sind leicht negativ. Im Falle des Katalysators SK005 kann zeigt der Einfluss von Kohlenstoffmonoxid eine Ordnung von Null.

**Tabelle 5.9:** Ergebnisse der Parameterschätzungen zur Beschreibung des Einflusses von Kohlenstoffmonoxid auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung zu Valeraldehyd und 2-Methylbutyraldehyd. Modell: Potenzansatz nach Gleichung 5.20.

Reaktion	Experiment	Katalysator	$\alpha$	$k$	$n_{\text{CO}}$	$ \overline{\Delta r_m} $	$R^2$
$r_{\text{hf, VA}}$	20141211	SK006	10 %	$3,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	-0,001	1,94 %	0,692
	20141105	SK005	5 %	$2,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	-0,145	3,61 %	0,713
$r_{\text{hf, 2MBA}}$	20141211	SK006	10 %	$2,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	-0,035	1,69 %	0,278
	20141105	SK005	5 %	$5,93 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	-0,105	1,93 %	0,861



(a) Bildung von Valeraldehyd



(b) Bildung von 2-Methylbutyraldehyd

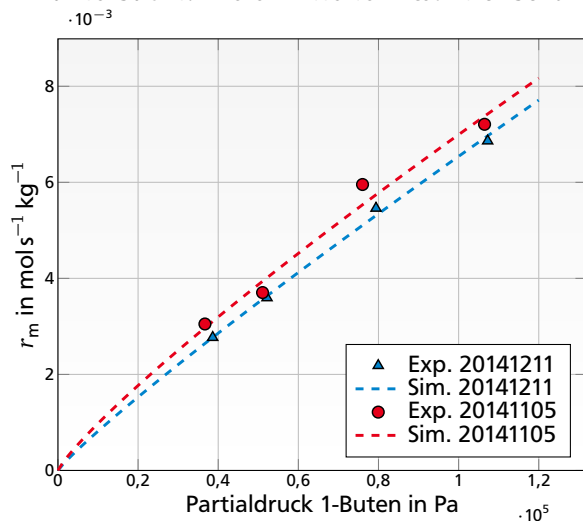
**Abbildung 5.50:** Ergebnisse der Parameterschätzung der Reaktionsordnungen und der präexponentiellen Faktoren für Partialdruckvariationen von Kohlenstoffmonoxid für die Bildung von Valeraldehyd und 2-Methylbutyraldehyd nach einem Potenzansatz. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 6.11.

### Einzelvariation des 1-Butenpartialdruckes

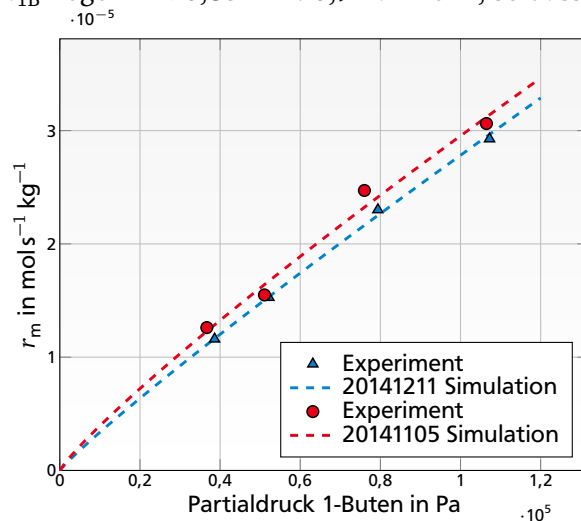
Der Einfluss des 1-Butenpartialdruckes wird nach bekanntem Schema mittels Gleichung

$$r_{m, hf, j} = k \cdot \left( \frac{p_{1B}}{p^\circ} \right)^{n_{1B}} \quad (5.21)$$

untersucht. Die ermittelten Reaktionsordnungen  $n_{1B}$  liegen mit 0,85 bzw. 0,9 nah bei 1, so dass eine Ele-



(a) Bildung von Valeraldehyd



(b) Bildung von 2-Methylbutyraldehyd

**Abbildung 5.51:** Ergebnisse der Parameterschätzung der Reaktionsordnungen und der präexponentiellen Faktoren für Partialdruckvariationen von 1-Buten für die Bildung von Valeraldehyd und 2-Methylbutyraldehyd nach einem Potenzansatz. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 6.11.

mentarreaktion mit Beteiligung von 1-Buten als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angenommen werden kann (Tabelle 5.10). Auch hier zeigt sich eine leichte Korrelation zwischen den Parametern. Die Abweichungen vom Experiment sind insbesondere für den Versuch 20141211 mit 1,58 % im Mittel sehr gering.

**Tabelle 5.10:** Ergebnisse der Parameterschätzungen zur Beschreibung des Einflusses von 1-Buten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung zu Valeraldehyd. Modell: Potenzansatz nach Gleichung 5.21.

Reaktion	Experiment	Katalysator	$\alpha$	$k$	$n_{1B}$	$ \Delta r_m $	$R^2$
$r_{hf, VA}$	20141211	SK006	10 %	$1,96 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	0,90	1,58 %	0,996
	20141105	SK005	5 %	$3,76 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	0,85	4,60 %	0,975
$r_{hf, 2MBA}$	20141211	SK006	10 %	$7,18 \cdot 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	0,92	1,27 %	0,997
	20141105	SK005	5 %	$1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	0,87	4,21 %	0,982

## Kombinierte Partialdruckvariationen

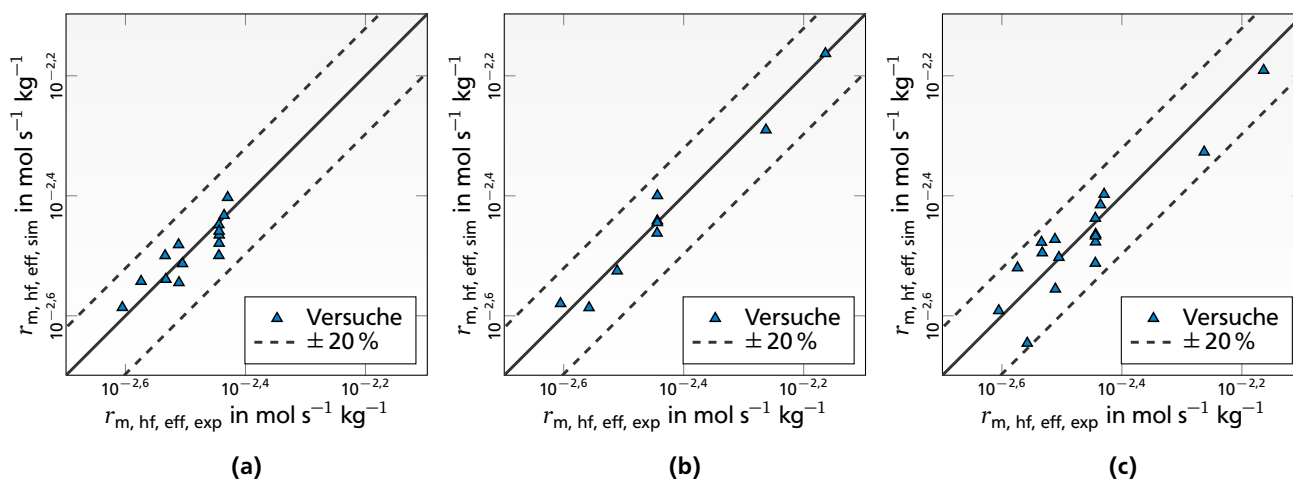
Im vorgehenden Kapitel wurde das katalytische System nur hinsichtlich eines Freiheitsgrades variiert. Die resultierenden Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierungsreaktionen können mit zweiparametrischen Modellen im Rahmen des Messfehlers gut beschrieben werden. Jedoch ist für weitergehende Studien und der technischen Anwendung der Reaktion ein umfassenderes kinetisches Modell notwendig. Dies sollte in der Lage sein, im gesamten sinnvollen Parameterraum der Partialdrücke möglichst präzise Vorhersagen der Reaktionsgeschwindigkeiten zu machen. Um die Eignung der formalkinetischen Modelle dahingehend zu untersuchen, werden Experimente mit Mehrkomponentenvariationen als Datenbasis verwendet. Da eine Gegenüberstellung der experimentellen und simulierten Werte nicht mehr in zweidimensionalen Graphen möglich ist, wird die Qualität der Modelle mittels Paritätsplots veranschaulicht. Die hierzu verwendeten formalkinetischen Ansätze lauten

$$\text{HF-2 :} \quad r_{m, hf, j} = k \cdot \left( \frac{p_{H_2}}{p^\ominus} \right)^{n_{H_2}} \cdot \left( \frac{p_{CO}}{p^\ominus} \right)^{n_{CO}} \quad (5.22)$$

$$\text{HF-3 :} \quad r_{m, hf, j} = k \cdot \left( \frac{p_{H_2}}{p^\ominus} \right)^{n_{H_2}} \cdot \left( \frac{p_{CO}}{p^\ominus} \right)^{n_{CO}} \cdot \left( \frac{p_{1B}}{p^\ominus} \right)^{n_{1B}} \quad (5.23)$$

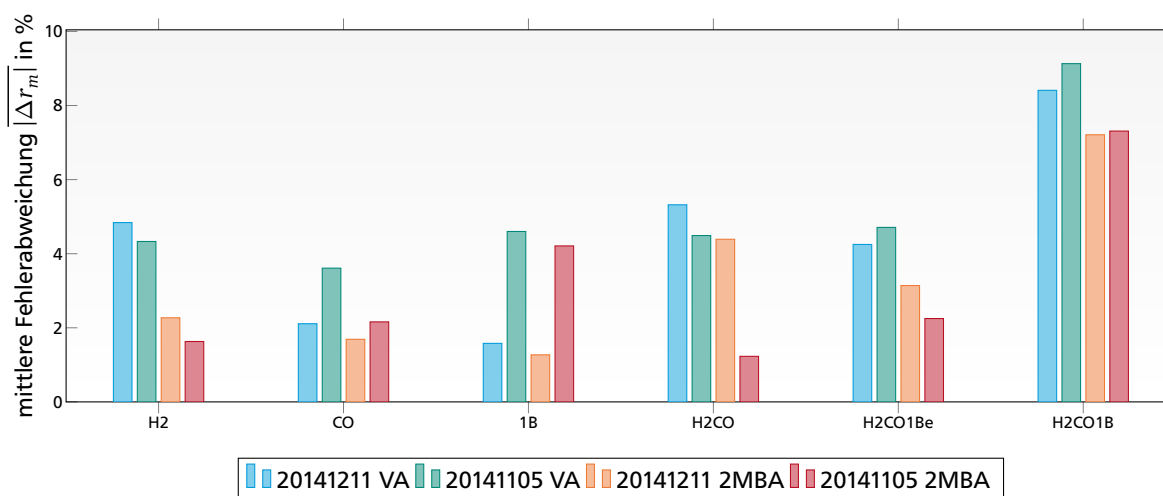
Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand der Hydroformylierung von 1-Buten zu Valeraldehyd aus Versuch 20141211 exemplarisch erläutert. Abbildung 5.52a zeigt zunächst das Ergebnis der Parameterschätzung anhand des Potenzansatzes nach Gleichung 5.22 über die gemeinsame Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidvariation. Auch hier wird der generelle Trend gut wiedergegeben, jedoch steigt die mittlere relative Fehlerabweichung mit 5,33 % leicht gegenüber 1,94 % bis 4,84 % in den Einzelvariationen an (vgl. Abbildung 5.53). In diesem Fehlerbereich liegt auch das Modell nach Gleichung 5.23 für die Einbeziehung aller Eduktpartialdrücke unter Verwendung aller Einzelvariationsmessungen. Das Bestimmtheitsmaß dieser Schätzung ist mit 0,978 jedoch deutlich höher. Nimmt man zusätzlich noch die kombinierten Variationen hinzu, so können das Modell und die Experimente allerdings nicht mehr so gut zur Deckung gebracht werden. Dies wird durch eine Verdopplung der mittleren Fehlerabweichung





**Abbildung 5.52:** Paritätsplots der Parameterschätzungen von Reaktionsordnungen und des präexponentiellen Faktors in Modell **M-HF-3** für Partialdruckvariationen mehrerer Eduktpartialdrücke für die Bildung von Valeraldehyd. Versuch 20141211. (a) multivariate Variation  $p_{H_2}$  und  $p_{CO}$ , (b) univariate Variation von  $p_{H_2}$ ,  $p_{CO}$  und  $p_{1\text{-Buten}}$ . (c) multivariate Variation von  $p_{H_2}$ ,  $p_{CO}$  und  $p_{1\text{-Buten}}$ .

von nun 8,41 % und ein Bestimmtheitsmaß von 0,899 verdeutlicht. Ein ähnlicher Trend ist auch bei den anderen Versuchen sowie für 2-Methylbutyraldehyd als Produkt zu beobachten. Die ermittelten Reaktionsordnungen bezüglich der Produkte liegen bei den kombinierten Variationen im Bereich der Einzelvariationen. Alle ermittelten Reaktionsordnungen, die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie die statistischen Gütekriterien sind in Tabelle 6.15 im Anhang aufgeführt. Generell lässt sich sagen,

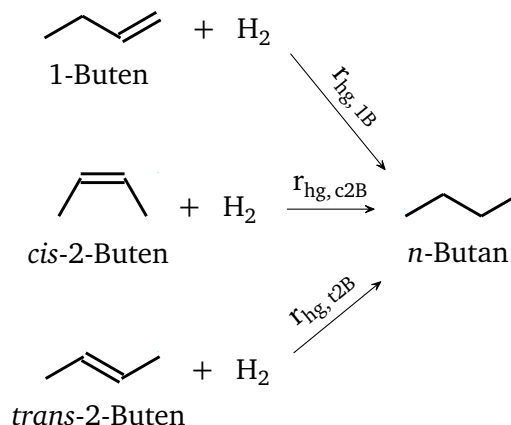


**Abbildung 5.53:** Mittlere Fehlerabweichungen der Formalkinetischen Modelle bei der Hydroformylierung von 1-Buten zu Valeraldehyd und 2-Methylbutyraldehyd. Experimente 20141211 und 20141105.

dass die formalkinetischen Modelle die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierungsreaktionen mit guter Genauigkeit beschreiben können. Im Falle von Einzel- und Zweikomponentenvariationen ist der Fehler etwa im selben Bereich von etwa 5 %. Jedoch zeigt sich eine signifikante Verschlechterung der Fehlerabweichung bei der Modellierung im freien Dreikomponentenbereich mit teilweise fast 10 %. Vergleicht man die mittleren Fehlerabweichung innerhalb eines Versuches zwischen Valeraldehyd und 2-Methylbutyraldehyd, so gelingt die Beschreibung für die Bildung von Letzterem durchgehend etwas besser. Die weiteren Paritätsplots (Abbildungen 6.3, 6.4, 6.5) sowie die ermittelten kinetischen Parameter in Tabelle 6.15 sind im Anhang abgebildet.

## 5.5.2 Hydrierung

Die Bildung von *n*-Butan resultiert aus drei parallel ablaufenden Hydrierreaktionen, ausgehend von  $\sigma$ -gebundenen Alkylgruppen am Zentralatom beispielsweise **24** oder **17**. Bevor es zu einer Insertion eines CO-Liganden in die Metall-Kohlenstoffbindung dieser Spezies unter Ausbildung der Aldehydvorstufen kommt, können diese Verbindungen in einer  $\beta$ -H-Eliminierung ein Alkanmolekül abspalten. Formalkinetisch sollen diese Vorgänge als Bruttoreaktion aller im Reaktionssystem beteiligten ungesättigten  $C_4$ -Komponenten betrachtet werden. Da die Lage der Gleichgewichtsreaktionen zwischen ihnen und *n*-Butan unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen weit auf Produktseite liegt, wird auf die Betrachtung der Rückreaktion aus Vereinfachungsgründen verzichtet. Das hieraus resultierende Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 5.54 abgebildet. Da *n*-Butan im betrachteten System in keiner weiteren Reaktion gebildet oder verbraucht wird, entspricht dessen Bildungsrate der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung  $r_{\text{hg, eff}}$ . Diese lässt sich daher nach Gleichung 5.24 als Summe der einzelnen Hydrierreaktionen darstellen.



**Abbildung 5.54:** Reaktionsschema der Bildung von *n*-Butan unter Hydroformylierungsbedingungen an einem SILP-Katalysator. Formalkinetisches Modell der parallelen Hydrierreaktionen ausgehend von 1-Buten, *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten.

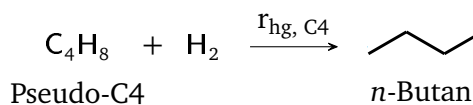
Das hieraus resultierende Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 5.54 abgebildet. Da *n*-Butan im betrachteten System in keiner weiteren Reaktion gebildet oder verbraucht wird, entspricht dessen Bildungsrate der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung  $r_{\text{hg, eff}}$ . Diese lässt sich daher nach Gleichung 5.24 als Summe der einzelnen Hydrierreaktionen darstellen.

$$r_{\text{hg, eff}} = r_{\text{hg, 1B}} + r_{\text{hg, c2B}} + r_{\text{hg, t2B}} \quad (5.24)$$

### Beschreibung der Alkene als Pseudokomponente

Um diese drei Reaktionen isoliert untersuchen und hinsichtlich kinetischer Aspekte diskutieren zu können, müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionspfade bekannt sein. Da sich die Hydrierreaktionen im Experiment nicht unter Abwesenheit der Hydroformylierungs- und Isomerisierungsreaktionen durchführen lassen, stellen die Alkene unter

den vorliegenden Reaktionsbedingungen sowohl die Edukte als auch die Produkte verschiedener Pfade dar. Daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung nicht allein aus der Abnahme der Edukte herleitbar. Da überdies *n*-Butan das Produkt aller betrachteten Hydrierreaktionen ist, kann auch über dessen Bildungsrate nur auf die Summe dieser Parallelreaktionen geschlossen werden. Um eine dieser drei Reaktionen auf diesem Wege isoliert untersuchen zu können, müssten die jeweils anderen Alkene permanent abwesend sein. Diese Voraussetzung ist trotz Einsatzes eines 99%igen 1-Butengemisches nicht gegeben, da sich die Isomerisierungsreaktionen nicht unterdrücken lassen und somit immer ein



**Abbildung 5.55:** Reaktionsschema der Bildung von *n*-Butan unter Hydroformylierungsbedingungen an einem SILP-Katalysator. Vereinfachtes Modell durch Verwendung einer Pseudokomponente *C4*-Buten.

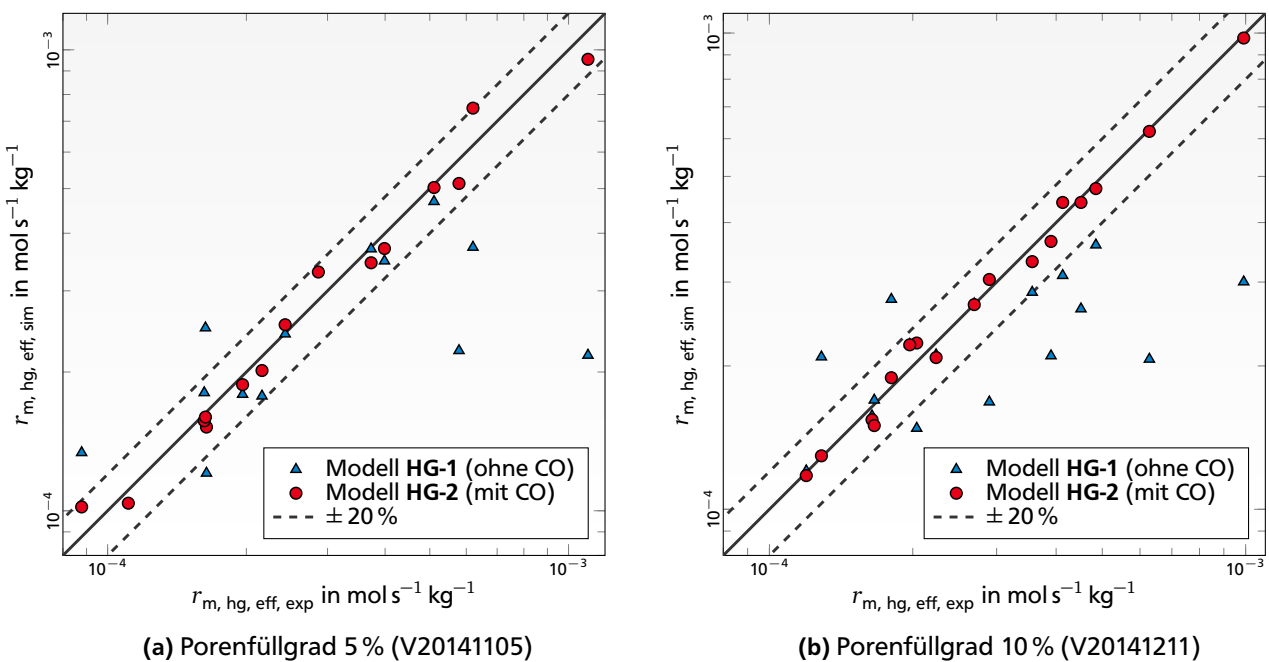
gewisser Anteil an allen Butenen im Reaktor vorliegt. Die mathematische Beschreibung der Hydrierung geschieht daher unter Betrachtung folgender Vereinfachungen. Aufgrund der thermodynamischen Eigenschaften der Reaktanden (Anhang, Tabelle 6.3) können die Rückreaktionen der theoretisch vorliegenden Hydrier-/Dehydriergleichgewichte vernachlässigt werden. Weiterhin wird die Reaktivität aller  $C_4$ -Alkene bezüglich der Hydrierung als identisch betrachtet und die Pseudokomponente *C4-Buten* definiert, deren Partialdruck

$$p_{C4} = p_{1B} + p_{C2B} + p_{t2B} \quad (5.25)$$

beträgt. Somit reduziert sich die Hydrierung auf die in Abbildung 5.55 abgebildete Reaktion und kann durch folgende formalkinetische Ansätze beschrieben werden.

$$\text{HG-1 :} \quad r_{m, \text{hg, eff}} = k \cdot \left( \frac{p_{H_2}}{p^\circ} \right)^{n_{H_2}} \cdot \left( \frac{p_{C4}}{p^\circ} \right)^{n_{C4}} \quad (5.26)$$

$$\text{HG-2 :} \quad r_{m, \text{hg, eff}} = k \cdot \left( \frac{p_{H_2}}{p^\circ} \right)^{n_{H_2}} \cdot \left( \frac{p_{CO}}{p^\circ} \right)^{n_{CO}} \cdot \left( \frac{p_{C4}}{p^\circ} \right)^{n_{C4}} \quad (5.27)$$



**Abbildung 5.56:** Ergebnisse der Parameterschätzungen der Modelle HG-1 und HG-2 zur Beschreibung der Hydrierreaktionen zu *n*-Butan als Nebenreaktion der Hydroformylierung von 1-Buten unter Verwendung der Pseudokomponente *C4-Buten*. a) Katalysator SK005 mit  $\alpha_{\text{pore}} = 5\%$  Porenfüllgrad. b) Katalysator SK006 mit  $\alpha_{\text{pore}} = 10\%$  Porenfüllgrad.

Die Abbildungen 5.56a und b sowie Tabelle 5.11 zeigen die Ergebnisse der Parameterschätzung der verwendeten kinetischen Modelle. Mit mittleren relativen Abweichungen von 29,8 %–31,0 % ist deutlich zu erkennen, dass das Modell HG-1 zur Beschreibung der betrachteten Hydrierreaktionen zu *n*-Butan ungeeignet ist. Dagegen zeigt HG-2 ein anderes Ergebnis. Hiermit ist eine gute Übereinstimmung der

Experimente mit der Simulation nach Gleichung 5.27 zu erreichen. Die relativen Abweichungen liegen hier im Mittel bei 5 %–8,5 % und alle Messpunkte deutlich innerhalb des Konfidenzintervalls von 20 %. Auch Regressionskoeffizienten von 95,8 % bzw. 99,5 % bestätigen die statistische Signifikanz des Modells. Der Vergleich zwischen den Versuchsreihen mit *SILP*-Katalysatoren verschiedener Porenfüllgrade lässt qualitativ keinen Unterschied erkennen. Die ermittelten Reaktionsordnungen bezüglich Wasserstoff liegen mit 0,91–0,98 ebenso in der Größenordnung von Eins wie jene bezüglich *C4-Buten* mit 0,93–1,09. Dagegen deutlich abweichend ist die Reaktionsordnung bezüglich Kohlenstoffmonoxid, welche mit etwa -1,4 deutlich negativer ausfällt als bei der Hydroformylierung. Somit hemmt Kohlenstoffmonoxid augenscheinlich die Hydrierreaktionen, was auf einen starken mikrokinetischen Einfluss des CO-Liganden auf die Reaktion hindeutet. Dies kann durch eine beschleunigte CO-Insertion in die Metall-Alkyl-Bindung und der daraus resultierende Entzug des Eduktes für die Wasserstoffaddition bei der Hydrierung erklärt werden.

**Tabelle 5.11:** Ergebnisse der Parameterschätzungen für einen Potenzansatz zur Beschreibung des Einflusses von Wasserstoff und 1-Buten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von 1-Buten.

Modell	Reaktion	$\alpha_{\text{Pore}}$ [%]	Experiment	$k$ [mol s <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$n_{\text{H}_2}$	$n_{\text{CO}}$	$n_{1\text{B}}$	$ \Delta r_m $ [%]	R <sup>2</sup>
<b>HG-1</b>	$r_{\text{hg, C4}}$	5	20141105	$4,18 \cdot 10^{-16}$	1,33	–	0,96	31,0	0,191
		10	20141211	$1,02 \cdot 10^{-12}$	0,87	–	0,75	29,8	0,29
<b>HG-2</b>		5	20141105	$1,40 \cdot 10^{-6}$	0,98	-1,38	0,93	8,5	0,958
		10	20141211	$1,90 \cdot 10^{-6}$	0,91	-1,48	1,09	5,0	0,995

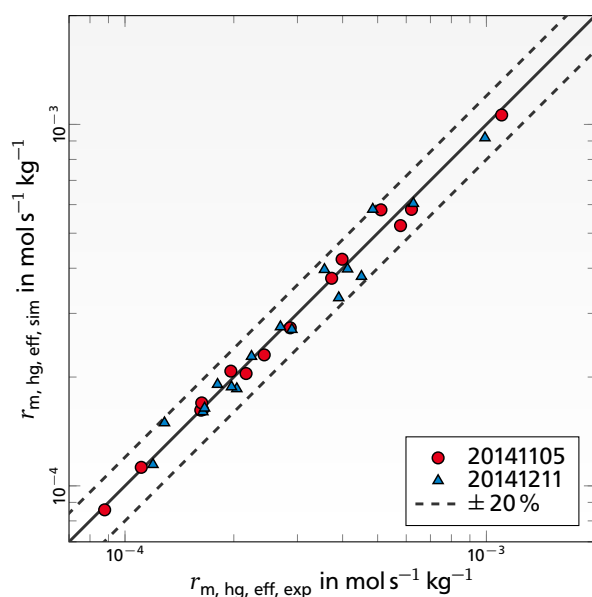
## Parallele Hydrierung der Alkene mit individuellen Reaktionsordnungen

Die drei parallelen Hydrierreaktionen  $r_{\text{m, hg, 1B}}$ ,  $r_{\text{m, hg, c2B}}$  sowie  $r_{\text{m, hg, t2B}}$  sollen im Folgenden als Einzelreaktionen untersucht werden. Da aus oben genannten Gründen nur die Bildungsrate von *n*-Butan als Observable für eine quantitative Beschreibung verwendet werden kann, werden alle drei Reaktionen in einer gemeinsamen Parameterschätzung betrachtet. Als Grundlage wird das Reaktionsschema wie in Abbildung 5.54 mit einem eigenen kinetischen Ansatz für jede Reaktion herangezogen. Die Verwendung von Potenzansätzen unter Betrachtung bzw. Vernachlässigung des Einflusses von Kohlenstoffmonoxid analog zum oben genannten Pseudokomponentenmodell liefert die kinetischen Modelle

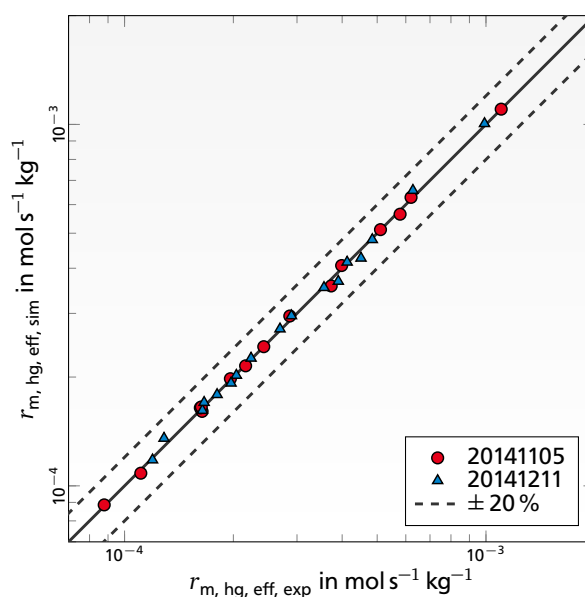
$$\text{HG-3 :} \quad \begin{cases} r_{\text{m, hg, 1B}} &= k_{1\text{B}} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, 1\text{B}}} \cdot (p_{1\text{B}}/p^\ominus)^{n_{1\text{B}}} \\ r_{\text{m, hg, c2B}} &= k_{\text{c2B}} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, \text{c2B}}} \cdot (p_{\text{c2B}}/p^\ominus)^{n_{\text{c2B}}} \\ r_{\text{m, hg, t2B}} &= k_{\text{t2B}} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, \text{t2B}}} \cdot (p_{\text{t2B}}/p^\ominus)^{n_{\text{t2B}}} \end{cases} \quad (5.28)$$

$$\text{HG-4 :} \quad \begin{cases} r_{\text{m, hg, 1B}} &= k_{1\text{B}} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, 1\text{B}}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO, 1B}}} \cdot (p_{1\text{B}}/p^\ominus)^{n_{1\text{B}}} \\ r_{\text{m, hg, c2B}} &= k_{\text{c2B}} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, \text{c2B}}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO, c2B}}} \cdot (p_{\text{c2B}}/p^\ominus)^{n_{\text{c2B}}} \\ r_{\text{m, hg, t2B}} &= k_{\text{t2B}} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, \text{t2B}}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO, t2B}}} \cdot (p_{\text{t2B}}/p^\ominus)^{n_{\text{t2B}}} \end{cases} \quad (5.29)$$

mit denen die in Tabelle 5.12 aufgelisteten kinetischen Parameter erhalten wurden. Obwohl die in Abbildungen 5.57 und 5.58 gezeigten Paritätsplots eine für Modell **HG-3** gute und insbesondere für Modell **HG-4** mit einem mittleren relativen Fehler von 1,50, %–1,89 % exzellente experimentelle Beschreibung bieten, zeigen diese Modelle kein zufriedenstellendes Resultat. Eine genauere Betrachtung der ermittelten Parameter zeigt angepasste Reaktionsordnungen von teils deutlich über 2 oder -2, welche aus chemischer Sicht unplausibel erscheinen. Aufgrund der mit 9-12 erhöhten Parameteranzahl gegenüber einer mit 15–17 überschaubaren Anzahl von Messpunkten, ist das System in hohem Maße überparametrisiert. Die erhaltenen Schätzparameter sind daher rein mathematischer Natur und folglich für eine weitere Diskussion der chemischen Vorgänge bei der Hydroformylierung ungeeignet.



**Abbildung 5.57:** Ergebnisse der Parameterschätzungen des Modells **HG-3** zur Beschreibung der Hydrierreaktionen zu *n*-Butan als Nebenreaktion der Hydroformylierung von 1-Buten. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Kapitel 6.



**Abbildung 5.58:** Ergebnisse der Parameterschätzungen des Modells **HG-4** zur Beschreibung der Hydrierreaktionen zu *n*-Butan als Nebenreaktion der Hydroformylierung von 1-Buten. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Kapitel 6.

**Tabelle 5.12:** Ergebnisse der Parameterschätzungen für die Beschreibung der Hydrierung nach den Modellen **HG-3** und **HG-4**.

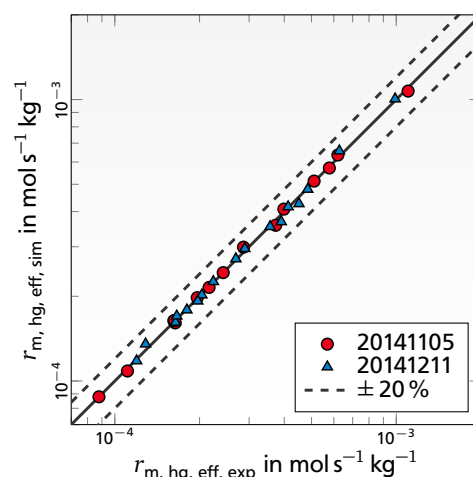
Modell	$\alpha_{\text{Pore}}$ [%]	Experiment	Reaktion	$k$ [mol s <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$n_{\text{H}_2}$	$n_{\text{CO}}$	$n_{1\text{B}}$	$ \overline{\Delta r_m} $ [%]	R <sup>2</sup>
<b>HG-3</b>	5	20141105	$r_{\text{m, hg, 1B}}$	$2,88 \cdot 10^{-14}$	2,91	–	-1,41	4,61	0,989
		20141105	$r_{\text{m, hg, c2B}}$	$4,45 \cdot 10^{-12}$	0,65	–	1,36		
		20141105	$r_{\text{m, hg, t2B}}$	$6,83 \cdot 10^{-6}$	-1,12	–	-0,12		
	10	20141211	$r_{\text{m, hg, 1B}}$	$6,41 \cdot 10^{-6}$	-1,14	–	-4,68	7,71	0,968
		20141211	$r_{\text{m, hg, c2B}}$	$4,01 \cdot 10^{-13}$	0,96	–	1,19		
		20141211	$r_{\text{m, hg, t2B}}$	$5,91 \cdot 10^{-6}$	-1,61	–	0,05		
<b>HG-4</b>	5	20141105	$r_{\text{m, hg, 1B}}$	$8,05 \cdot 10^{-9}$	-1,50	-8,35	-3,39	1,50	0,999
		20141105	$r_{\text{m, hg, c2B}}$	$7,06 \cdot 10^{-11}$	2,26	-4,25	4,15		
		20141105	$r_{\text{m, hg, t2B}}$	$1,87 \cdot 10^{-10}$	0,92	-0,39	0,92		
	10	20141211	$r_{\text{m, hg, 1B}}$	$2,89 \cdot 10^{-11}$	1,38	-1,86	1,81	1,89	0,998
		20141211	$r_{\text{m, hg, c2B}}$	$3,65 \cdot 10^{-6}$	0,66	-5,37	0,88		
		20141211	$r_{\text{m, hg, t2B}}$	$1,68 \cdot 10^{-9}$	0,86	-0,48	0,86		

## Parallelhydrierung der Alkene mit gleichen Reaktionsordnungen

Die Anwendung der Modelle **HG-3** und **HG-4** zeigt, dass eine Reduktion der Parameteranzahl erfolgen muss, um aussagekräftigere Modelle zu erhalten. Weiterhin bekräftigt dies die schon bei der Modellierung mit einer Pseudokomponente gewonnene Erkenntnis, dass der Einfluss von Kohlenstoffmonoxid auf die Hydrierung nicht zu vernachlässigen ist. Daher wird im Folgenden ein neuer kinetischer Ansatz verwendet, welcher einerseits die Parallelreaktionen der verschiedenen Butenhydrierungen durch individuelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beschreibt, andererseits aber für die Hydriervorgänge aller Edukte gleiche Reaktionsordnungen bezüglich der reaktiven Gase beinhaltet. Das hieraus resultierende Modell **HG-5** ist in Gleichung 5.30 gezeigt.

$$\text{HG-5 : } \left. \begin{aligned} r_{m, \text{hg}, 1\text{B}} &= k_{\text{hg}, 1\text{B}} \cdot (p_{1\text{B}}/p^\ominus)^{n_{1\text{B}}} \\ r_{m, \text{hg}, c2\text{B}} &= k_{\text{hg}, c2\text{B}} \cdot (p_{c2\text{B}}/p^\ominus)^{n_{c2\text{B}}} \\ r_{m, \text{hg}, t2\text{B}} &= k_{\text{hg}, t2\text{B}} \cdot (p_{t2\text{B}}/p^\ominus)^{n_{t2\text{B}}} \end{aligned} \right\} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO}}} \quad (5.30)$$

Die in Abbildung 5.59 dargestellten Paritätsplots lassen eine sehr gute Übereinstimmung von Modell und Experiment erkennen. Mit sehr kleinen mittleren relativen Fehlern von etwa 2 % liegt das Modell trotz Reduktion der Parameteranzahl von 12 auf 6 im Bereich des Fehlers von Modell **HG-4**. Die in Tabelle 5.13 dargestellten ermittelten Reaktionsordnungen bezüglich Wasserstoff sowie der Alkene sind mit etwa 0,9 sehr plausibel. Auch der Einfluss von Kohlenstoffmonoxid wird durch eine ermittelte Reaktionsordnung von -0,41 in der erwarteten Größenordnung wiedergegeben. Der qualitative Vergleich zwischen den *SILP*-Katalysatoren mit 5 % und 10 % Porenfüllgrad lässt keinen relevanten Unterschied erkennen. Auch die Größe des Fehlers ist mit Werten von 1,65 % bis 2,23 % ähnlich. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Anwendung von Modell **HG-5** bei beiden Porenfüllgraden in unabhängigen Parameterschätzungen identische Reaktionsordnungen liefert. Dies lässt auf eine hohe Signifikanz des Modells und Abwesenheit von Stofftransport bedingten Limitierungen im Porengefüge schließen. Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aller Parallelpfade zeigt eine Verteilung über mehrere Größenordnungen hinweg. So ist die Hydrierung von 1-Buten neben der von *cis*-2-Buten bei beiden Katalysatoren die im Vergleich langsamste Reaktion. Dies ist plausibel, da die  $\sigma$ -gebundene Alkylspezies wie sie bei der Hydrierung durchlaufen wird, den Ausgangspunkt für eine CO-Insertion bei der Hydroformylierung darstellt. Da der *SILP*-Katalysator mit seinem Ligandensystem auf diesen Reaktionstyp hin optimiert ist, verwundert es nicht, dass dadurch die Hydrieraktivität von 1-Buten drastisch gesenkt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *trans*-2-Butenhydrierung ist dagegen um etwa 12 Größenordnungen größer. Auch hier lässt sich dieser Trend mit der in diesem Falle schlechten Hydroformylierungsfähigkeit des Katalysator bezüglich dieser Edukte erklären, da in



**Abbildung 5.59:** Paritätsplots von Modell **HG-5** zur Beschreibung der Parallelhydrierung von 1-Buten, *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten an einem *SILP*-Katalysator mit Porenfüllgraden von 5 % bzw. 10 %. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Kapitel 6.

beiden Reaktionen die Addition des Alkens ein identischer Schritt im mikrokinetischen Mechanismus ist. Zusammenfassend kann man sagen, dass nach diesem Modell die Hydrierung von *trans*-2-Buten fast ausschließlich für die gesamte Hydrieraktivität des *SILP*-Katalysators und somit für die Bildung von *n*-Butan ursächlich ist.

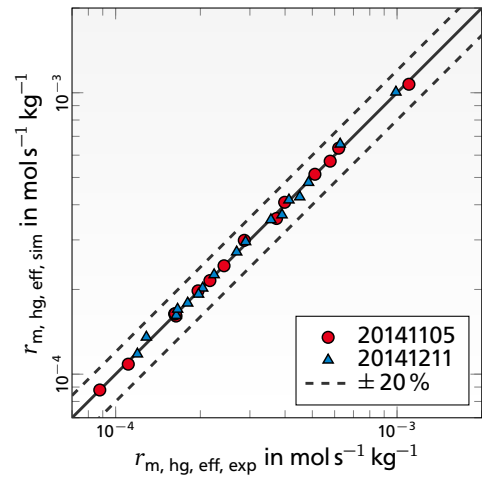
**Tabelle 5.13:** Ergebnisse der Parameterschätzungen für die Beschreibung der Hydrierung nach Modell **M-Hydr-5**.

Modell	$\alpha_{\text{Pore}}$ [%]	Experiment	Reaktion	$k$ [mol s <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$n_{\text{H}_2}$	$n_{\text{CO}}$	$n_{\text{Alken}}$	$ \overline{\Delta r_m} $ [%]	R <sup>2</sup>
<b>HG-5</b>	5	20141105	$r_{m, \text{hg}, 1\text{B}}$	3,75e-22	0,92	-0,41	0,92	1,65	0,999
		20141105	$r_{m, \text{hg}, \text{c2B}}$	4,92e-15					
		20141105	$r_{m, \text{hg}, \text{t2B}}$	2,35e-10					
	10	20141211	$r_{m, \text{hg}, 1\text{B}}$	1,23e-21	0,92	-0,41	0,93	2,23	0,997
		20141211	$r_{m, \text{hg}, \text{c2B}}$	3,12e-21					
		20141211	$r_{m, \text{hg}, \text{t2B}}$	2,32e-10					
<b>HG-6</b>	5	20141105	$r_{m, \text{hg}, \text{t2B}}$	2,35e-10	0,92	-0,41	0,92	1,65	0,999
	10	20141211	$r_{m, \text{hg}, \text{t2B}}$	2,32e-10	0,92	-0,41	0,93	2,23	0,997

### Selektivhydrierung des *trans*-2-Butens

Die im vorhergehenden Abschnitt gewonnene Erkenntnis macht die weitere Vereinfachung des kinetischen Modells möglich. Aufgrund der sehr geringen Beiträge der 1-Buten- und *cis*-2-Butenhydrierungsreaktionen auf die effektive Hydrieraktivität des *SILP*-Katalysators, werden diese vernachlässigt und die Bildung von *n*-Butan ausschließlich durch eine Selektivhydrierung von *trans*-2-Buten postuliert. Der hieraus resultierende Modellansatz **HG-6** mit einer Reduktion der Parameter auf nunmehr vier, ist in Gleichung 5.31 dargestellt.

Eine Parameterschätzung liefert die in Tabelle 5.13 abgebildeten Parameter und die in Abbildung 5.60 dargestellten Paritätsplots. Hierbei sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und -ordnungen erwartungsgemäß identisch mit jenen von Modell **HG-5** bezüglich *trans*-2-Buten. Dies ist sowohl für einen Katalysator mit 5 % als auch mit 10 % Porenfüllgrad der Fall. Obwohl die Parameteranzahl ausgehend von Modellansatz **HG-5** von sechs auf vier verringert wurde, ist keine Erhöhung der relativen Fehlerabweichungen und Abnahme der Regressionskoeffizienten erfolgt. Somit wurde ein brauchbarer kinetischer Ansatz mit geringen Abweichungen bei ebenfalls geringer Parameteranzahl gefunden.



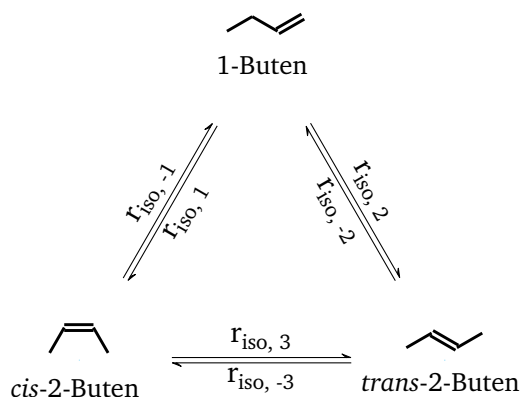
**Abbildung 5.60:** Paritätsplots von Modell **HG-6** zur Beschreibung der Selektivhydrierung von *trans*-2-Buten an einem *SILP*-Katalysator mit Porenfüllgraden von 5 % und 10 %. Versuchsbedingungen: siehe Anhang, Kapitel 6.

$$\mathbf{HG-6} : \quad r_{m, \text{hg}, \text{eff}} = r_{m, \text{hg}, \text{t2B}} = k_{\text{hg}, \text{t2B}} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO}}} \cdot (p_{\text{t2B}}/p^\ominus)^{n_{\text{t2B}}} \quad (5.31)$$



### 5.5.3 Isomerisierung

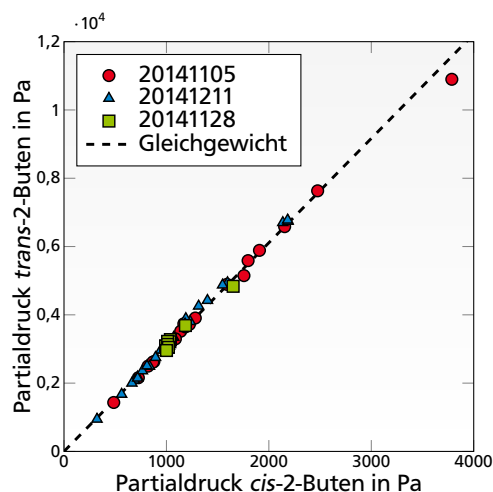
Bei der Isomerisierung der Alkene im Hydroformylierungssystem von 1-Buten handelt es sich um das in Abbildung 5.61 gezeigte Reaktionsnetzwerk, in dem die Alkene 1-Buten, *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten ineinander umgewandelt werden. Die einzelnen Pfade bestehen aus Hin- und Rückreaktionen, wobei letztere in der Nähe ihrer thermodynamischen Gleichgewichte aufgrund ihrer in der Größenordnung von Eins liegenden Gleichgewichtskonstanten nicht vernachlässigt werden sollten (Anhang, Kapitel 6). Da alle Isomerisierungsreaktionen miteinander gekoppelt sind, ist eine numerische Modellierung einer isolierten Isomerisierungsreaktion nicht an experimentell bestimmte Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten einer spezifischen Komponente anpassbar. Zur quantitativen Beschreibung der Bildungsgeschwindigkeiten und der Kinetik ist daher die gleichzeitige numerische Simulation aller Reaktionen mit Beteiligung der zu betrachtenden Komponenten notwendig.



**Abbildung 5.61:** Formalkinetische Gleichgewichtsreaktionen der Isomerisierung von 1-Buten, *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten.

#### Bildung von *cis*-2-Buten

Die makroskopische Bildungsrate von *cis*-2-Buten ist eine Überlagerung der *cis*-2-Buten bildenden Isomerisierungsreaktionen  $r_{\text{iso}, 1}$  und  $r_{\text{iso}, 3}$ , deren Rückreaktionen  $r_{\text{iso}, -1}$  und  $r_{\text{iso}, -3}$  sowie seiner Abreaktion in der Hydroformylierung und der Hydrierung zu *n*-Butan  $r_{\text{hg}, \text{c2B}}$ . Aufgrund der in Kapitel 5.5.2 aufgezeigten Dominanz der *trans*-2-Butenhydrierung wird die Hydrierung von *cis*-2-Buten näherungsweise vernachlässigt. Außerdem zeigt sich beim Vergleich der *cis*-2-Buten- und *trans*-2-Butenpartialdrücke aller bei 100 °C untersuchten Betriebspunkte der Versuchsreihen 1105, 1128 und 1211 eine starke Korrelation mit einem konstanten Verhältnis von  $p_{\text{t2B}}/p_{\text{c2B}}$  von 3,06. Dies ist grafisch in Form der Ursprungsgeraden in Abbildung 5.62 ersichtlich. Es ist daher anzunehmen, dass diese Verteilung der Komponenten das thermodynamische Gleichgewicht darstellt, da auch die Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten nach dem SOAVE-REDLICH-KWONG-Modell einen Wert von 2,0 liefert (Anhang, Kapitel 6). Im thermodynamischen Gleichgewicht sind demnach die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion  $r_{\text{iso}, 3}$  und  $r_{\text{iso}, -3}$  identisch und können somit im kinetischen Modell bei der Bildungsrate von *cis*-2-Buten vernachlässigt werden. Da das Produkt der *cis*-2-Buten-Hydroformylierung im formalki-



**Abbildung 5.62:** Auftragung des *trans*-2-Buten- gegen den *cis*-2-Butenpartialdruck für sämtliche Betriebsbedingungen der Versuche 1105 1128 und 1211.



netischen Ansatz nur zu 2-Methylbutyraldehyd reagieren kann, und dies im Vergleich zu den Isomerisierungsprodukten nur in deutlich geringem Umfang entsteht, wird diese als sehr langsam angesehen und im kinetischen Modell ebenfalls vernachlässigt. Aus dem verbleibenden Reaktionspfad  $r_{\text{iso}, 1}$  werden die Modelle **ISO-c2B-1** und **ISO-c2B-2** nach Gleichungen 5.32 und 5.33 abgeleitet, unter Betrachtung und Vernachlässigung der Rückreaktion. Der kinetische Term wird hierbei ebenfalls als Potenzansatz formuliert.

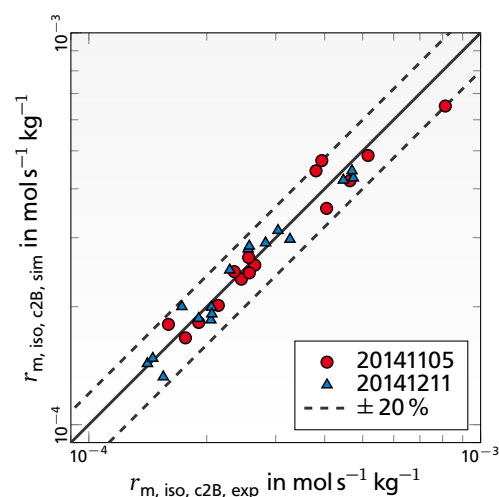
$$\text{ISO-c2B-1 : } \begin{cases} \dot{n}_{\text{c2B}} &= m_{\text{Kat}} \cdot (r_{\text{m, iso}, 1} - r_{\text{m, iso}, -1}) \\ r_{\text{m, iso}, 1} &= k_1 \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, 1}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO}, 1}} \cdot (p_{1\text{B}}/p^\ominus)^{n_{1\text{B}, 1}} \\ r_{\text{m, iso}, -1} &= k_{-1} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, -1}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO}, -1}} \cdot (p_{\text{c2B}}/p^\ominus)^{n_{\text{c2B}, -1}} \end{cases} \quad (5.32)$$

$$\text{ISO-c2B-2 : } \begin{cases} \dot{n}_{\text{c2B}} &= m_{\text{Kat}} \cdot r_{\text{m, iso}, \text{c2B}, 1} \\ r_{\text{m, iso}, 1} &= k_1 \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO}}} \cdot (p_{1\text{B}}/p^\ominus)^{n_{1\text{B}}} \end{cases} \quad (5.33)$$

$$\text{ISO-c2B-3 : } \begin{cases} \dot{n}_{\text{c2B}} &= m_{\text{Kat}} \cdot r_{\text{m, iso}, \text{c2B}, 1} \\ r_{\text{m, iso}, 1} &= k_1 \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO}}} \cdot (p_{1\text{B}}/p^\ominus)^{n_{1\text{B}}} \end{cases} \quad (5.34)$$

$$\text{ISO-c2B-4 : } \begin{cases} \dot{n}_{\text{c2B}} &= m_{\text{Kat}} \cdot r_{\text{m, iso}, \text{c2B}, 1} \\ r_{\text{m, iso}, 1} &= k_1 \cdot (p_{1\text{B}}/p^\ominus)^{n_{1\text{B}}} \end{cases} \quad (5.35)$$

Die Ergebnisse der Parameterschätzungen der betrachteten Modelle sind in Tabelle 5.14 abgebildet. Die ersten beiden Modelle sind allesamt in der Lage, die Experimente mit mittelmäßiger Genauigkeit zu beschreiben. Mit mittleren relativen Abweichungen von 7 % bis 9 % sind sie deutlich unpräziser als die Hydriermodelle, liegen allerdings noch in einem brauchbaren Bereich. Dementsprechend sind auch die Regressionskoeffizienten mit maximal 0,963 ein wenig geringer. Der Vergleich der Resultate von Modell **ISO-c2B-1** und **ISO-c2B-2** zeigt in beiden Fällen eine gleich gute Übereinstimmung. Hierbei wird die Bildungsrate von *cis*-2-Buten maßgeblich über die Hinreaktion ausgehend von 1-Buten dominiert. Die Rückreaktion weist bei in etwa identischen Reaktionsordnungen bezüglich aller drei Gase einen Unterschied von fast drei Größenordnungen auf. Die Übereinstimmung der relativen Fehler und der in der Parameterschätzung erhalten Reaktionsordnungen von beiden Modellen zeigt auf, dass die Reaktion weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht zwischen 1-Buten und *cis*-2-Buten abläuft, und dass die Reaktionsrate der Rückreaktion vernachlässigbar klein ist. Eine weitere Betrachtung der Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff zeigt, dass dessen Einfluss mit Werten von -0,01 bis 0,07 sehr gering ist. Daher ist in Modell **ISO-c2B-3** die Triebkraft der Reaktion



**Abbildung 5.63:** Paritätsplots von Modell **ISO-c2B-3** zur Beschreibung der Bildungsrate von *cis*-2-Buten an einem *SILP*-Katalysator mit Porenfüllgraden von 5 % und 10 %.

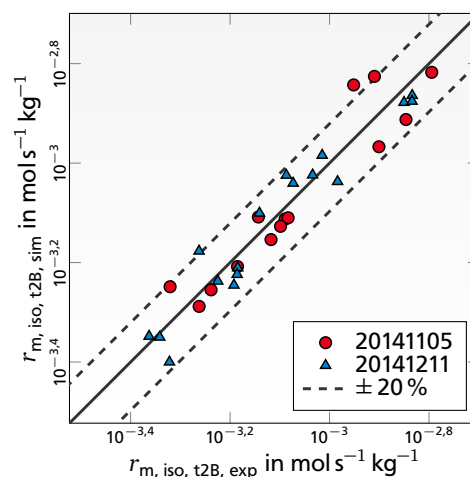
**Tabelle 5.14:** Ergebnisse der Parameterschätzungen für die Beschreibung der Isomerisierung von 1-Buten zu *cis*-2-Buten mittels der Modelle **ISO-c2B-1** bis **ISO-c2B-4**.

Modell	$\alpha_{\text{Pore}}$ [%]	Experiment	Reaktion	$k$ [mol s <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$n_{\text{H}_2}$	$n_{\text{CO}}$	$n_{\text{Alken}}$	$ \overline{\Delta r_m} $ [%]	R <sup>2</sup>
<b>M-ISO-c2B-1</b>	5	20141105	$r_{m, \text{iso}, 1}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	0,07	-1,18	0,90	8,26	0,914
		20141105	$r_{m, \text{iso}, -1}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$	0,00	-1,14	0,91		
	10	20141211	$r_{m, \text{iso}, 1}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	-0,01	-1,28	1,08	7,05	0,963
		20141211	$r_{m, \text{iso}, -1}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$	0,00	-1,97	0,64		
<b>M-ISO-c2B-2</b>	5	20141105	$r_{m, \text{iso}, 1}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	0,07	-1,18	0,90	8,26	0,914
	10	20141211	$r_{m, \text{iso}, 1}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	-0,01	-1,36	1,08	7,05	0,963
<b>M-ISO-c2B-3</b>	5	20141105	$r_{m, \text{iso}, 1}$	$2,30 \cdot 10^{-1}$	–	-1,20	0,88	8,99	0,915
	10	20141211	$r_{m, \text{iso}, 1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	–	-1,28	1,09	7,08	0,963
<b>M-ISO-c2B-4</b>	5	20141105	$r_{m, \text{iso}, 1}$	$9,28 \cdot 10^{-4}$	–	–	0,51	27,21	0,004
	10	20141211	$r_{m, \text{iso}, 1}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	–	–	0,48	26,00	0,068

nur durch die Komponenten 1-Buten und Kohlenstoffmonoxid wiedergegeben. Die mit diesem Modell erhaltenen Ergebnisse stimmen in Bezug auf die Reaktionsordnungen mit den ersten beiden Isomerisierungsmodellen **ISO-c2B-1** und **ISO-c2B-2** überein. Die relativen Fehler und Regressionskoeffizienten haben sich bei dieser Reduktion der Parameteranzahl nicht nennenswert verringert. Eine weitere Reduktion des Modells durch Vernachlässigung des Kohlenstoffmonoxidpartialdruckes führt dagegen zu einer drastischen Verschlechterung des Modells. Daher wird für die Bildung von *cis*-2-Buten das kinetische Modell **ISO-c2B-3** als praktikabel angesehen.

## Bildung von *trans*-2-Buten

Die Bildungsrate von *trans*-2-Buten kann im Gegensatz zu der von *cis*-2-Buten nicht mehr isoliert von der Hydrierreaktion des *trans*-2-Buten zu *n*-Butan beschrieben werden. Der Grund hierfür ist die in Kapitel 5.5.2 erlangte Erkenntnis, dass es sich bei letzterer um eine Selektivhydrierung von *trans*-2-Buten handelt. Daher muss für die folgenden Parameterschätzungen die Reaktionsrate  $r_{m, \text{hg}, \text{t2B}}$  in die Stoffmengenänderungsrate von *trans*-2-Buten einbezogen werden. Im Reaktionssystem der Isomerisierung werden die Reaktionen mit *cis*-2-Buten weiterhin als im Gleichgewicht angesehen sowie die Rückreaktion zu 1-Buten vernachlässigt. Aus diesen Annahmen resultiert das Modell **ISO-t2B-1** nach Gleichung 5.36. Die Ergebnisse der Parameterschätzung sind in Tabelle 5.15 und im Paritätsplot in Abbildung 5.64 dargestellt.



**Abbildung 5.64:** Paritätsplots von Modell **ISO-t2B-1** zur Beschreibung der Bildungsrate von *trans*-2-Buten an einem *SILP*-Katalysator mit Porenfüllgraden von 5 % und 10 %.

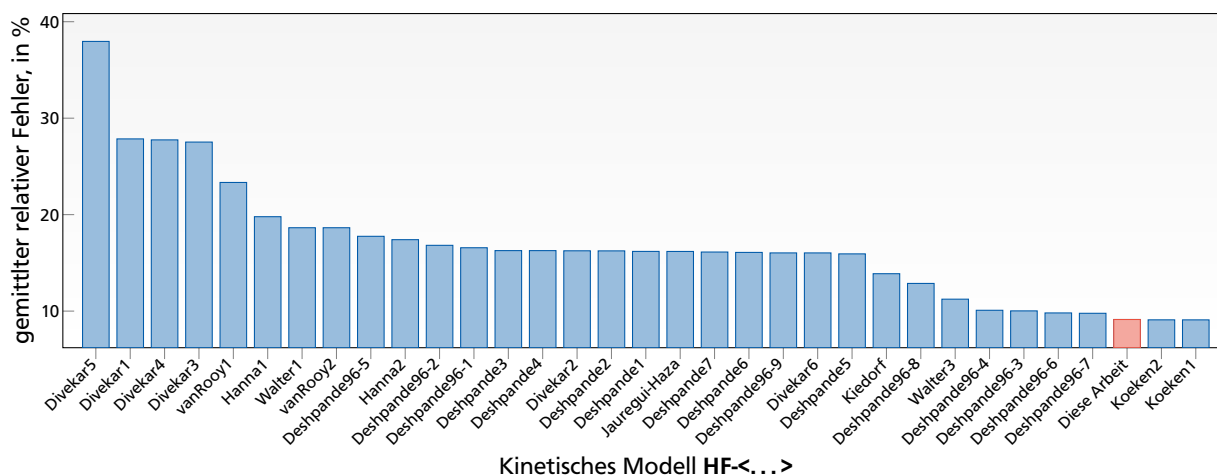
$$\begin{array}{lcl}
 \text{ISO-t2B-1 :} & \left| \begin{array}{l} \dot{n}_{\text{t2B}} = m_{\text{Kat}} \cdot (r_{\text{m, iso, 2}} - r_{\text{m, hg, t2B}}) \\ r_{\text{m, iso, 2}} = k_{\text{iso, 2}} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, \text{iso, 2}}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO, iso, 2}}} \cdot (p_{\text{1B}}/p^\ominus)^{n_{\text{1B}}} \\ r_{\text{m, hg, t2B}} = k_{\text{hg, t2B}} \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{n_{\text{H}_2, \text{hg, t2B}}} \cdot (p_{\text{CO}}/p^\ominus)^{n_{\text{CO, hg, t2B}}} \cdot (p_{\text{t2B}}/p^\ominus)^{n_{\text{t2B}}} \end{array} \right. & (5.36)
 \end{array}$$

**Tabelle 5.15:** Ergebnisse der Parameterschätzungen für die Beschreibung der Isomerisierung von 1-Buten zu *trans*-2-Buten mittels des Modells **ISO-t2B-1**.

Modell	$\alpha_{\text{pore}}$ [%]	Experiment	Reaktion	$k$ [mol s <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$n_{\text{H}_2}$	$n_{\text{CO}}$	$n_{\text{Alken}}$	$ \overline{\Delta r_m} $ [%]	R <sup>2</sup>
<b>ISO-t2B-1</b>	5	20141105	$r_{\text{m, iso, 2}}$	0,150	0,22	-1,26	0,90	11,63	0,842
	10	20141211	$r_{\text{m, iso, 2}}$	0,138	0,22	-1,42	0,86	14,79	0,808

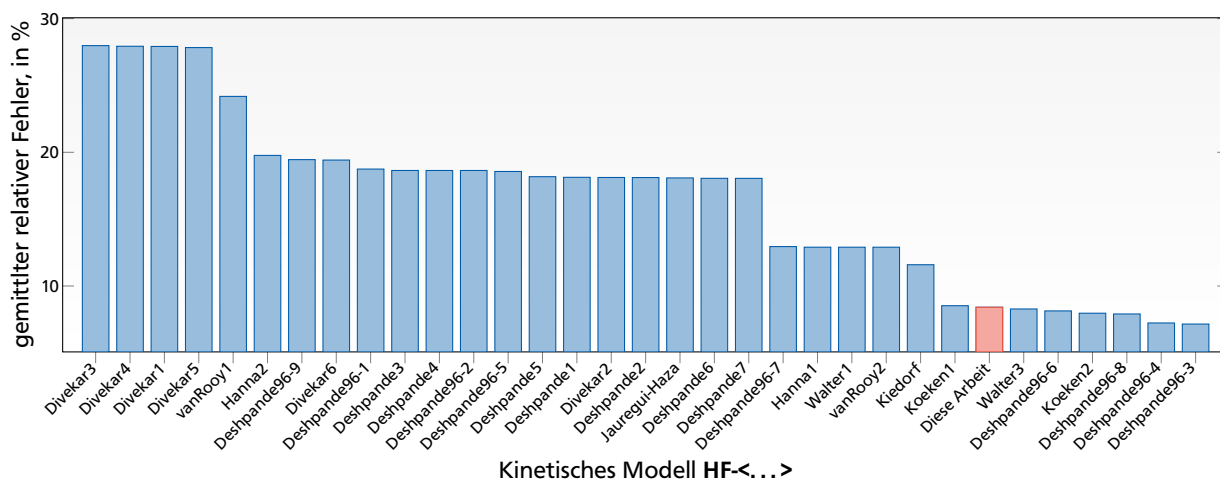
## 5.5.4 Vergleich der abgeleiteten Modelle mit Literaturmodellen

Die in dieser Arbeit hergeleiteten kinetischen Ansätze für die Hydroformylierung von 1-Buten sollen abschließend mit literaturbekannten Modellen verglichen werden. Hierzu wurden die kinetischen Ansätze aus den Kapiteln 2.5.1, 2.5.2 und 2.5.3 in eigenen numerischen Modellierungen angewendet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie weitere Parameter wurden in separaten numerischen Schätzungen angepasst und die mittleren relativen Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten und den Vorhersagen der Modelle bestimmt. Die Abbildungen 5.65 und 5.66 zeigen die Qualität der betrachteten Modelle für die Bildung von Valeraldehyd für zwei *SILP*-Katalysatoren mit 5 % bzw. 10 % Porenfüllgrad auf. Für das erstgenannte Katalysatorsystem wird die größte Übereinstimmung mittels der Modelle von KOEKEN *et al.* erreicht. Diese liefern relative Modellfehler von 9,09 %. Der in dieser Arbeit hergeleitete kinetische Potenzansatz **HF-3** nach Gleichung 5.23 zeigt hierbei mit 9,13 % eine nur unwesentlich größere Fehlerabweichung und somit ebenfalls eine sehr brauchbare Qualität des Modells. Auch für das *SILP*-System mit 10 % Porenfüllgrad liefert das Modell **HF-3** mit 8,41 % im Vergleich eine akzeptable Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Hierbei sind nur die empirisch ermittelten Modelle von DESHPANDE *et al.*, das mechanistische Modell **HF-Koeken2** sowie der anionische Mechanismus **HF-Walter3** von WALTER mit relativen Fehlern von 8,28 % bis 7,15 % geringfügig präziser. Analog zur Bildung von Valeraldehyd wurden selbige Model-

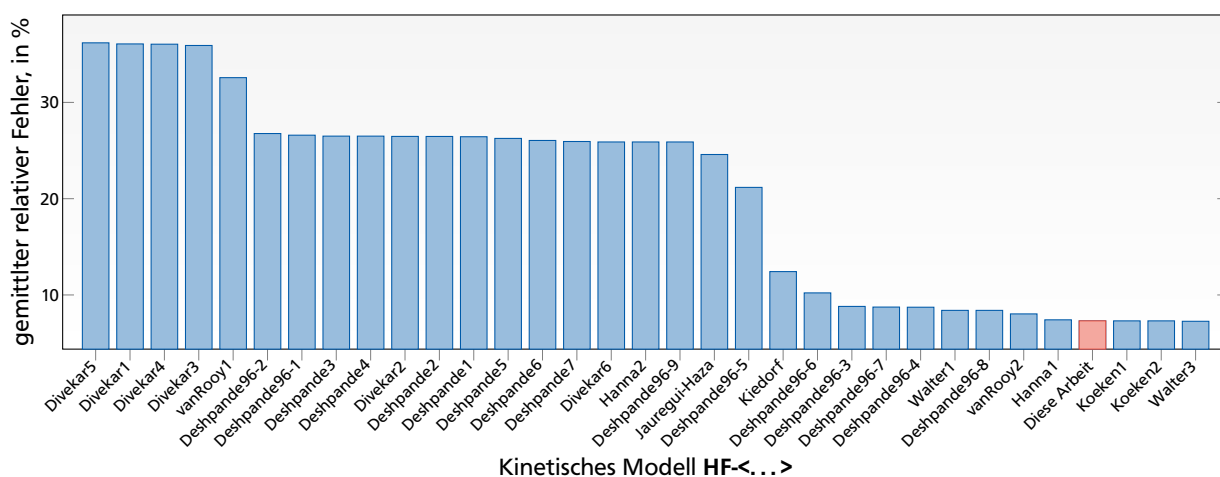


**Abbildung 5.65:** Vergleich verschiedener literaturbekannter kinetischer Modelle zur Beschreibung der Hydroformylierung von 1-Buten zu Valeraldehyd an einem Rhodium-basierten *SILP*-Katalysator mit einem Porenfüllgrad von 5 % sowie die Einordnung des in dieser Arbeit hergeleiteten Modells **HF-3**. Angepasste Modellparameter im Anhang, Tabelle 6.16.

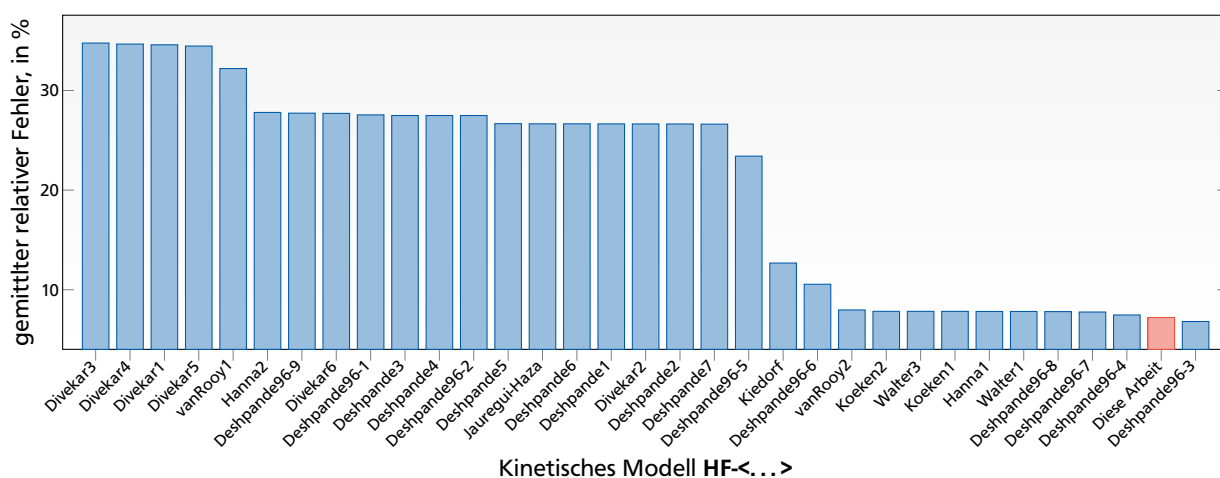
le auch zur Beschreibung der Nebenreaktion angewendet. Hierbei zeigt sich, dass das in dieser Arbeit hergeleitete Modell die Bildungsraten von 2-Methylbutyraldehyd im Vergleich zu Literaturmodellen sehr gut beschreiben kann. Auch bezüglich der Hauptreaktion werden geringere Abweichungen erhalten. Sowohl bei der Hydroformylierung mittels eines *SILP*-Katalysators mit 5 %, als auch mit 10 % Porenfüllgrad, liegt das Modell **HF-3** in etwa gleichauf mit den besten Literaturansätzen. Die relativen Fehler des Modells zeigen mit Werten von 7,31 % und 7,21 % sehr gute Güten. Es wird lediglich von den Modellen von **HF-Walter3** und den Modellen von KOEKEN *et al.* beziehungsweise von **HF-Deshpande96-3** übertroffen, welche mit ebenfalls 7,31 % bis 7,26 % und 6,81 % im jeweiligen Datensatz geringfügig niedriger liegen.



**Abbildung 5.66:** Vergleich verschiedener literaturbekannter kinetischer Modelle zur Beschreibung der Hydroformylierung von 1-Buten zu Valeraldehyd an einem Rhodium-basierten *SILP*-Katalysator mit einem Porenfüllgrad von 10 % sowie die Einordnung des in dieser Arbeit hergeleiteten Modells HF-3. Angepasste Modellparameter im Anhang, Tabelle 6.17.



**Abbildung 5.67:** Vergleich verschiedener literaturbekannter kinetischer Modelle zur Beschreibung der Hydroformylierung von 1-Buten zu 2-Methylbutyraldehyd an einem Rhodium-basierten *SILP*-Katalysator mit einem Porenfüllgrad von 5 % sowie die Einordnung des in dieser Arbeit hergeleiteten Modells HF-3. Angepasste Modellparameter im Anhang, Tabelle 6.18.



**Abbildung 5.68:** Vergleich verschiedener literaturbekannter kinetischer Modelle zur Beschreibung der Hydroformylierung von 1-Buten zu 2-Methylbutyraldehyd an einem Rhodium-basierten *SILP*-Katalysator mit einem Porenfüllgrad von 10 % sowie die Einordnung des in dieser Arbeit hergeleiteten Modells HF-3. Angepasste Modellparameter im Anhang, Tabelle 6.19.



---

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden *SILP*-Katalysatoren hinsichtlich Textureigenschaften, dynamischen Effekten unter Reaktion sowie ihres kinetischen Verhaltens im Differentialkreislaufreaktor untersucht. Als industriell und technisch relevante Testreaktion wurde die Hydroformylierung von 1-Buten als Anwendungsbeispiel ausgewählt und in Experimenten erfolgreich durchgeführt. Es zeigte sich, dass die *SILP*-Katalysatoren unter den getesteten Bedingungen vielversprechende Kandidaten sind, eine homogen katalysierte Reaktion in die Gasphase zu übertragen und wie herkömmliche Heterogenkatalysatoren als Festbett zu betreiben. Die Katalysatoren zeigen mit TOFs von  $2000 \text{ h}^{-1}$  exzellente Aktivitäten und stechen insbesondere in Bezug auf ihre *n*-/*iso*-Selektivitäten von über 99,5% der gebildeten Produktisomeren heraus.

Die Untersuchungen zum Trägern von Ionischer Flüssigkeit auf porösem Kieselgel veranschaulichten, dass die spezifische Oberfläche des Trägermaterials im untersuchten Bereich von 0 – 40 % Porenfüllgrad im Einklang mit der Literatur linear mit der eingebrachten Menge an Ionischer Flüssigkeit abnimmt.<sup>[159]</sup> In welcher Form sich die Ionische Flüssigkeit in der Pore verteilt, konnte aufgrund fehlender *in operando* Methoden nicht abschließend geklärt werden. Es zeigte sich jedoch, dass thermische Effekte die Stoffeigenschaften der Ionischen Flüssigkeit wie Viskosität, Oberflächenspannung sowie ihre Wechselwirkungen mit der Trägeroberfläche verändern, was in einer veränderten Verteilung und Morphologie der IL im Porensystem resultiert. Theoretische Berechnungen der Filmdicke liefern zu geringe Werte, um von einer eigenen Flüssigphase, mit darin gelöstem Organometallkomplex zu sprechen. Die Schlussfolgerung hieraus ist, dass die Ionische Flüssigkeit entweder inhomogen im Porengefüge verteilt ist, oder als dünner Film den Katalysator an der Oberfläche bindet. Dieses Verhalten wurde für ähnliche *SILP*-Katalysatoren bereits in der Vergangenheit postuliert.<sup>[9]</sup> Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Katalysatoren zeigten ein inhomogenes Verteilungsbild der geträgerte Komponenten nach der Synthese. So sind auf der Trägeroberfläche deutliche tropfenförmige Agglomerate zu erkennen, mit benetzten und frei liegenden Stellen, welche nach Einsatz im Reaktor verschwinden. Dies bekräftigt die oben genannte These, dass die Ionische Flüssigkeit inklusive ihrer gelösten Bestandteile bei Reaktionsbedingungen wie erhöhter Temperatur und Druck sowie auch durch die Bildung von Produkt mobil wird, und somit die Porenbelegung verändert.

Ein detaillierter Blick auf die Oberflächenbeschaffenheit der porösen Kieselgelpartikel zeigt das Vorhandensein unterschiedlicher Silanolgruppen. Mit einer geeigneten Kalzinierungsapparatur konnte unter genau definierten und reproduzierbaren Bedingungen Einfluss auf die Beschaffenheit der Trägermaterialien genommen werden. Durch spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass adsorbiertes Wasser effektiv entfernt werden kann. Weiterhin wurden bei Temperaturen von 600 °C verbrückte

---

Silanolgruppen durch Kondensationsreaktionen entfernt. Dies gilt allerdings nicht für die Si-OH Gruppe, die auch nach einer Kalzinierungsdauer von 18 h noch unverändert vorlag und lediglich für die spektroskopische Analyse freigelegt wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Testanlage mit einem gradientenfrei betriebenen Differentialkreislaufreaktor des BERTY-Typs konzipiert und realisiert. Zur Durchführung kinetischer Untersuchungen musste das System hinsichtlich mehrerer Einflüsse charakterisiert und validiert werden, um Stoff- und Wärmetransportlimitierungen auszuschließen. Hierzu wurde das Verweilzeitverhalten des Differentialkreislaufreaktors durch Pulsexperimente ermittelt, wobei Gase, Temperaturen sowie die Rotordrehzahl variiert wurden. Messungen ergaben ein annähernd rührkesselartiges Verhalten für Drehzahlen ab  $5000 \text{ min}^{-1}$ , welches durch Drehzahlvariationen bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen bestätigt wurde. Durch Messung von Temperaturgradienten von maximal einem Kelvin während der Reaktion konnten Rückschlüsse auf die Wärmeabfuhr des System gezogen werden und der Reaktor hinsichtlich des Wärmetransportes als nicht limitierend angesehen werden. Zur Untersuchung von Stoff- und Wärmetransporteffekten innerhalb der Katalysatorpore wurde der Stofftransport mittels Temperaturvariationen und daraus erhaltenen ARRHENIUS-Plots analysiert. Diese zeigen einen limitierungsfreien Bereich bis  $100^\circ\text{C}$ . Weiterhin wurde der Stoff- und Wärmeübergang innerhalb des Porengefüges mittels bekannter Kriteriengleichungen von WEISZ-PRATER oder MEARS abgeschätzt und für nicht signifikant erachtet.

Das Anfahrverhalten der *SILP*-Katalysatoren zeigte ein bisher unbekanntes Phänomen. Die Equilibrierungszeit eines frischen Katalysators war mit mehreren 100 h im Gegensatz zu Versuchen im Rohrreaktor ungewöhnlich lang.<sup>[7,41]</sup> Weiterhin wirkten sich Unterbrechungen oder Störungen während des Anfahrvorganges irreversibel auf die katalytische Aktivität aus. Über viele Experimente hinweg hat sich ein charakteristisches dreiphasiges Anfahrverhalten des Katalysators gezeigt. Der Ausbildung eines scheinbaren stationären Zustandes innerhalb weniger Stunden folgte im Umsatzbereich ab 10 %, eine weitere Zunahme der Aktivität. Dies deutet auf autokatalytische Effekte innerhalb der Pore hin, für die wie schon bei den Untersuchungen der Textureigenschaften zu sehen war, die interne Verteilung der IL-Phase als Ursache denkbar ist. In einer anschließenden dritten Phase, welche oftmals erst nach etwa 100 h erreicht wurde, stellte sich ein finaler stationärer Zustand mit Umsätzen von über 25 % ein. Die Analyse von Ausbauproben hinsichtlich ihrer Massezunahme zeigte eine lineare Korrelation dieser vom zuletzt erzielten Umsatz. Somit kann die Aktivitätszunahme direkt mit der Massezunahme des Partikels, und somit mit dem Porenflutungsgrad erklärt werden. Desaktivierungsvorgänge des Katalysators spielen im Betrieb bei mittleren Umsätzen von unter 20 % mit Abnahmen der Aktivität von 0,18 % Umsatz bezüglich 1-Buten täglich eine untergeordnete Rolle. Bei Umsätzen über 30 % ist nach Erreichen eines Umsatzmaximums jedoch eine rasche Abnahme der Aktivität ersichtlich.

Unter Kenntnis oben beschriebener Effekte wurden mehrere equilibrierte Katalysatoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen analysiert, welche als Datenbasis für eine kinetische Modellierung dienten. Vorrangig wurden Partialdrücke der Eduktkomponenten 1-Buten, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff in Einzel- oder Mehrkomponentenvariationen verändert. An die ermittelten Stoffmengenänderungsraten wurden kinetische Modelle angepasst und ihre Güte anhand relativer Fehlerkriteri-



---

en bewertet. Zunächst wurden die Einflüsse der Eduktpartialdrücke von 1-Buten, Kohlenstoffmonoxid oder Wasserstoff auf die Hydroformylierungsreaktionen genauer betrachtet. Eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes im Bereich von 1 – 4 bar zeigte hierbei mit 0,4 einen positiven Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich des Hauptproduktes Valeraldehyd. Dieser Wert steht im Einklang mit Literaturwerten, welche für eine Vielzahl von untersuchten Hydroformylierungsreaktionen Werte leicht unterhalb von Eins aufzeigen. Dagegen zeigt die Nebenreaktion zu 2-Methylbutyraldehyd einen mit  $-0,1$  hemmenden Effekt von Wasserstoff auf diese Reaktion. Dieser zunächst unplausibel wirkende Wert kann allerdings unter Verdeutlichung des mikrokinetischen Modells erklärt werden. Der Einfluss von Kohlenstoffmonoxid zeigte sich in den durchgeführten Experimenten wie zu erwarten als durchgehend negativ. Mit Reaktionsordnungen von  $-0,3 - 0$  liegen diese ebenfalls in einer Größenordnung welche für Hydroformylierungen typisch ist. Selbiges wurde weiterhin für den 1-Buteneinfluss erhalten, wobei die in erster Näherung bei Eins liegende Ordnung sich mit der Annahme deckt, dass beim Durchlaufen des Katalysezyklus die oxidative Addition von 1-Buten als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angenommen werden kann. Die Erweiterung der Modellgleichungen zur Beschreibung multivariater Experimente zeigte, dass die mit etwa 3 – 5 % verhältnismäßig geringen relativen Fehlerabweichungen der vorherigen Modelle bei der Verwendung der komplexeren Mehrkomponentenmodelle auf etwa 10 % ansteigen. Bei der Hydrierung von 1-Buten zeigte sich, dass der hemmende Einfluss von Kohlenstoffmonoxid durch einen geeigneten Hemmterm im Geschwindigkeitsgesetz einfließen muss, obwohl es formal nicht an der Reaktion teil nimmt. Auch hier ist die Erklärung aufgrund des Katalysezyklusses möglich, in dem CO-Liganden maßgeblicher Bestandteil der mechanistischen Zwischenstufen sind. Eine sukzessive Vereinfachung der Modellansätze führte zur Definition eines formalkinetischen Modells mit einer postulierten Selektivhydrierung von *trans*-2-Buten als Grundlage. Diese zeigte mit relativen Fehlerabweichungen von 1,6 – 2,2 % eine sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Unter Nutzung thermodynamischer Zusammenhänge und Näherungen konnten die Isomerisierung zu *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten auf zwei Hauptpfade, jeweils ausgehend von 1-Buten, zurückgeführt werden, wobei für die Bildung von *trans*-2-Buten die Selektivhydrierung zu *n*-Butan mit betrachtet werden muss. Die Qualität der Isomerisierungsmodelle ist hierbei mit mittleren Fehlerabweichungen von 7 – 15 % gelungen.

Die hergeleiteten Potenzansätze zur Beschreibung der Hydroformylierungsreaktionen zu Valeraldehyd und 2-Methylbutyraldehyd wurden mit Literaturmodellen verglichen und hinsichtlich ihrer Güte bewertet. In allen Fällen konnte mit dem empirisch entwickelten Potenzansatz **HF-3** eine mit etwa 9 % gute Übereinstimmung mit den Experimenten erzielt werden. Je nach Katalysatorsystem und Reaktion waren manche Literaturmodelle geringfügig präziser – ein dem Potenzansatz generell überlegenes Modell konnte jedoch nicht gefunden werden. Auffällig ist, dass die mechanistisch hergeleiteten Modelle von WALTER und KOEKEN *et al.* mit einer postulierten oxidativen Addition von Wasserstoff als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt meist deutlich bessere Übereinstimmungen zeigten, als Modelle mit anderen limitierenden Schritten oder generalisierte Modelle. Abschließend lässt sich sagen, dass sich die in dieser Arbeit durchgeführten Hydroformylierungsreaktionen von 1-Buten an *SILP*-Katalysatoren sowie der Nebenreaktionen mit einem Formalkinetischen Ansatz in guter Genauigkeit darstellen lassen, welcher auch gegenüber mechanistisch basierten Modellen keine signifikanten Nachteile zeigt.



---

# Literatur

- [1] J. Hagen in *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**, S. 1–14.
- [2] H. Bahrmann, H. Bach, G. D. Frey in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [3] Marktstudie Weichmacher. 3. Auflage, Ceresana, **2013**.
- [4] D. F. Cadogan, C. J. Howick in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [5] P. Lappe, T. Hofmann in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [6] C. Kohlpaintner, M. Schulte, J. Falbe, P. Lappe, J. Weber, G. D. Frey in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [7] S. Walter, Diss., Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2015**.
- [8] A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catal. Lett.* **2003**, *90*, 149–153.
- [9] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 452–455.
- [10] A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 815–819.
- [11] A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 826–830.
- [12] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 695–706.
- [13] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *2*, 65–72.
- [14] A. Riisager, K. M. Eriksen, J. Hjortkjær, R. Fehrmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *193*, 259–272.
- [15] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219–2238.
- [16] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023–4027.
- [17] British Intelligence Objectives Sub-Committee – Final Report No. 447, Item No. 30: Interrogation of Dr. Otto Roelen of Ruhrchemie A.G.
- [18] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 469–477.
- [19] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *Pat.*, 3448157, US Patent 3,448,157, **1969**.

- 
- [20] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *Pat.*, 3448158, US Patent 3,448,158, **1969**.
- [21] J. L. V. Winkle, R. C. Morris, R. F. Mason, *Pat.*, 3420898, US Patent 3,420,898, **1969**.
- [22] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *Pat.*, 3239569, US Patent 3,239,569, **1966**.
- [23] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133–3142.
- [24] J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, *Chem. Commun. (London)* **1965**, 17–17.
- [25] D. S. Breslow, R. F. Heck, *Chem. Ind.* **1960**, 467–467.
- [26] P. W.N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Springer, **2004**.
- [27] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2753–2764.
- [28] G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1392–1401.
- [29] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2660–2665.
- [30] G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wikinson, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1244–1245.
- [31] R. V. Kastrup, J. S. Merola, A. A. Oswald in *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*, (Hrsg.: E. C. Alyea, D. W. Meek), Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, **1982**, Kap. 3, S. 43–64.
- [32] J. M. Brown, L. R. Canning, A. G. Kent, P. J. Sidebottom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 721–723.
- [33] J. M. Brown, A. G. Kent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1597–1607.
- [34] J. H. Craddock, A. Hershman, F. E. Paulik, J. F. Roth, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1969**, 8, 291–297.
- [35] A. R. Sanger, *J. Mol. Catal.* **1978**, 3, 221–226.
- [36] C. U. P. Jr., A. Hirao, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 640–646.
- [37] T. J. Devon, G. W. Phillips, T. A. Puckette, J. L. Stavinoha, J. J. Vanderbilt, *Pat.*, 4694109, US Patent 4,694,109, **1987**.
- [38] C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. G. Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535–5543.
- [39] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
- [40] C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299–304.
- [41] A. Schönweiz, Diss., Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2015**.
- [42] M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W.N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, 14, 3081–3089.
- [43] L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W.N. M. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, 19, 872–883.
- [44] M. S. Goedheijt, P. C. Kamer, P. W.N. M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 134, 243–249.
- [45] A. J. Sandee, V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W.N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1633–1634.

- 
- [46] A. Castellanos-Páez, S. Castellón, C. Claver, P. W.N. M. van Leeuwen, W. G. J. de Lange, *Organometallics* **1998**, *17*, 2543–2552.
- [47] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11817–11825.
- [48] J. D. Unruh, J. R. Christenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, *14*, 19–34.
- [49] W. R. Moser, C. J. Papile, D. A. Brannon, R. A. Duwell, S. J. Weininger, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 271–292.
- [50] R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 327–330.
- [51] P. W.N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 343–350.
- [52] A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, F. van den Aardweg, P. W.N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1096–1097.
- [53] A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, P. W.N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 34–43.
- [54] P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. W.N. M. van Leeuwen in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, (Hrsg.: P. W.N.M. V. Leeuwen, C. Claver), *Catalysis by Metal Complexes*, Springer Netherlands, **2002**, Kap. Rhodium Phosphite Catalysts, S. 35–62.
- [55] A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W.N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 835–847.
- [56] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, *Pat.*, 213639A2, EP Patent App. EP19,860,112,256, **1987**.
- [57] E. Billig, A. Abatjoglou, D. Bryant, *Pat.*, 4769498, US Patent 4,769,498, **1988**.
- [58] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 179–184.
- [59] C. Vogl, E. Paetzold, C. Fischer, U. Kragl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *232*, 41–44.
- [60] D. Selent, A. Börner, B. Kreidler, D. Hess, K.-D. Wiese, *Pat.*, 102006058682, **2008**.
- [61] D. Selent, R. Franke, C. Kubis, A. Spannenberg, W. Baumann, B. Kreidler, A. Börner, *Organometallics* **2011**, *30*, 4509–4514.
- [62] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4584–4588.
- [63] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley VCH, Weinheim, **2007**.
- [64] A. Behr, *Angewandte Homogene Katalyse*, Wiley VCH, Weinheim, **2008**.
- [65] G. D. Frey, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *754*, 5–7.
- [66] D. L. Bunning, M. A. Blessing (U. C. Corp.), *Pat.*, EP0188246, **1986**.
- [67] C. Münnich, Diss., Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [68] C. Kohlpaintner, *Encyclopedia of Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [69] E. G. Kuntz, *Chemtech* **1987**, *9*, 570–575.
- [70] O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catalysis Today* **1998**, *42*, 373–379.
-

- 
- [71] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 8, 405–422.
- [72] M. Villanueva, A. Coronas, J. García, J. Salgado, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 15718–15727.
- [73] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30, 481–486.
- [74] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4974–4975.
- [75] R. P. Swatloski, R. D. Rogers, J. D. Holbrey, *Pat.*, WO 03/029329 A2, **2003**.
- [76] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, M. P. Staiger, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6712–6728.
- [77] J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin, R. D. Noble, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 152–159.
- [78] F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2757–2785.
- [79] K.-S. Kim, D. Demberelnyamba, H. Lee, *Langmuir* **2004**, 20, 556–560.
- [80] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15876–15882.
- [81] X. Yang, Z. Fei, T. J. Geldbach, A. D. Phillips, C. G. Hartinger, Y. Li, P. J. Dyson, *Organometallics* **2008**, 27, 3971–3977.
- [82] X. Yang, Z. Fei, D. Zhao, W. H. Ang, Y. Li, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3292–3297.
- [83] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 807–819.
- [84] F. Schwab, M. Lucas, P. Claus, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10637–10640.
- [85] F. Schwab, M. Lucas, P. Claus, *Green Chem.* **2013**, 15, 646–649.
- [86] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058–4060.
- [87] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, *Green Chem.* **2009**, 11, 716–723.
- [88] P. Claus, J. Arras, D. Ruppert, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, 81, 2007–2011.
- [89] J. Arras, D. Ruppert, P. Claus, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 371, 73–77.
- [90] J. Arras, Diss., Technische Universität Darmstadt, **2010**.
- [91] J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 10520–10526.
- [92] P. Claus, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, 636, 2042–2042.
- [93] P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1325–1325.
- [94] S. F. Miller, H. B. Friedrich, C. W. Holzappel, *ChemCatChem* **2012**, 4, 1337–1344.
- [95] F. Schwab, N. Weidler, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10406–10408.
- [96] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Bd. 1, (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [97] A. Schönweiz, R. Franke in *Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications*, (Hrsg.: R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann), Wiley Online Library, **2014**, Kap. Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Materials in Hydroformylation Catalysis, S. 307–326.

- 
- [98] A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical Technology: An Integrated Textbook*, (Hrsg.: A. Jess, P. Wasserscheid), John Wiley & Sons, **2013**.
- [99] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72–75.
- [100] G. Pozzi, I. Shepperson, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 242, The Inorganic Chemistry of Chiral Species, 115–124.
- [101] D. Cole-Hamilton, R. Tooze, *Catalyst separation, recovery and recycling: chemistry and process design*, Bd. 30, (Hrsg.: D. Cole-Hamilton, R. Tooze), Springer Science & Business Media, **2006**.
- [102] U. Hintermair, G. Zhao, C. C. Santini, M. J. Muldoon, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2007**, 1462–1464.
- [103] W. Leitner, P. G. Jessop, *Handbook of Green Chemistry - Green Solvents: Volume 4 - Supercritical Solvents*, Wiley-VCH, **2013**.
- [104] G. Ertl, *Nachrichten aus Chemie Technik und Laboratorium* **1983**, 31, 178–182.
- [105] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 104, 17–85.
- [106] C. U. Pittman, R. M. Hanes, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5402–5405.
- [107] P. Kalck, E. L. de Oliveira, R. Queau, B. Peyrille, J. Molinier, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, C4–C8.
- [108] M. O. Farrell, C. H. V. Dyke, L. J. Boucher, S. J. Metlin, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172, 367–376.
- [109] N. A. de Munck, M. W. Verbruggen, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1981**, 10, 313–330.
- [110] T. Jongsma, P. Kimkes, G. Challa, P. W.N. M. van Leeuwen, *Polymer* **1992**, 33, 161–165.
- [111] T. Jongsma, H. van Aert, M. Fossen, G. Challa, P. W.N. M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal.* **1993**, 83, 37–50.
- [112] J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature* **1989**, 339, 454–455.
- [113] G. J. K. Acres, G. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, *J. Catal.* **1966**, 6, 139–141.
- [114] P. R. Rony, *J. Catal.* **1969**, 14, 142–147.
- [115] P. Groen, Diss., TU Delft, Delft University of Technology, **1989**.
- [116] J. Hjortkjaer, M. S. Scurrrell, P. Simonsen, H. Svendsen, *J. Mol. Catal.* **1981**, 12, 179–195.
- [117] L. A. Gerritsen, A. V. Meerkerk, M. H. Vreugdenhil, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1980**, 9, 139–155.
- [118] L. A. Gerritsen, J. M. Herman, W. Klut, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1980**, 9, 157–168.
- [119] L. A. Gerritsen, J. M. Herman, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1980**, 9, 241–256.
- [120] L. A. Gerritsen, W. Klut, M. H. Vreugdenhil, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1980**, 9, 257–264.
- [121] L. A. Gerritsen, W. Klut, M. H. Vreugdenhil, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1980**, 9, 265–274.
- [122] H. L. Pelt, L. A. Gerritsen, G. van der Lee, J. J. F. Scholten in *Preparation of Catalysts III Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, (Hrsg.: P. G. G. Poncelet, P. Jacobs), Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, **1983**, S. 369–384.



- 
- [123] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1609.
- [124] U. J. Jáuregui-Haza, O. Díaz-Abín, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9636–9641.
- [125] E. Fache, C. Mercier, N. Pagnier, B. Despeyroux, P. Panster, *J. Mol. Catal.* **1993**, *79*, 117–131.
- [126] J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 129–136.
- [127] M. J. Schneider, M. Haumann, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *376*, 103–110.
- [128] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, PMID: 12405804, 12932–12933.
- [129] Y. Yang, C. Deng, Y. Yuan, *J. Catal.* **2005**, *232*, 108–116.
- [130] H. Hagiwara, N. Okunaka, T. Hoshi, T. Suzuki, *Synlett* **2008**, *12*, 1813–1816.
- [131] J. Joni, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 423–431.
- [132] H. Hagiwara, Y. Sugawara, K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2325–2328.
- [133] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 91–102.
- [134] M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474–1497.
- [135] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, B. S. K. Gorle, P. Wasserscheid, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9853–9859.
- [136] A. Riisager, B. Jorgensen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 994–996.
- [137] S. Werner, N. Szesni, A. Bittermann, M. J. Schneider, P. Härter, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *377*, 70–75.
- [138] M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 425–431.
- [139] M. Haumann, M. Jakuttis, S. Werner, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **2009**, *263*, 321–327.
- [140] M. Haumann, M. Jakuttis, R. Franke, A. Schönweiz, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1822–1827.
- [141] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4492–4495.
- [142] P. Cavalieri d'Oro, L. Raimondi, G. Pagani, G. Montrasi, G. Gregorio, A. Andreetta, *Chim. Ind. (Milan)* **1980**, *62*, 572.
- [143] C. Yang, Z.-S. Mao, Y. Wang, J. Chen, *Catal. Today* **2002**, *74*, 111–119.
- [144] R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1996–2002.
- [145] A. C. Koeken, L. J. van den Broeke, B.-J. Deelman, J. T. Keurentjes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, *346*, 1–11.
- [146] R. M. Deshpande, Purwanto, H. Delmas, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3927–3933.
- [147] U. J. Jáuregui-Haza, E. Pardillo-Fontdevila, P. Kalck, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today* **2003**, *79–80*, 409–417.



- 
- [148] D. G. Hanna, S. Shylesh, S. Werner, A. T. Bell, *J. Catal.* **2012**, *292*, 166–172.
- [149] E. Zuidema, L. Escorihuela, T. Eichelsheim, J. J. Carbó, C. Bo, P. C. J. Kamer, P. W.N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1843–1853.
- [150] S. A. Decker, T. R. Cundari, *Organometallics* **2001**, *20*, 2827–2841.
- [151] T. Matsubara, N. Koga, Y. Ding, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1997**, *16*, 1065–1078.
- [152] G. Kiedorf, D. Hoang, A. Müller, A. Jörke, J. Markert, H. Arellano-Garcia, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *115*, Special Issue: InPROMPT – Integrated Chemical Processes with Liquid Multiphase Systems, 31–48.
- [153] D. Murzin, T. Salmi, *Catalytic Kinetics*, (Hrsg.: D. Murzin, T. Salmi), Elsevier Science, Amsterdam, **2005**, S. v–vi.
- [154] R. M. Deshpande, A. A. Kelkar, A. Sharma, C. Julcour-Lebigue, H. Delmas, *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 1631–1639.
- [155] J. M. Berty, *Catal. Rev.* **1979**, *20*, 75–96.
- [156] E. C. Ihmels, K. Fischer, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* **2005**, 155–171.
- [157] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [158] H. J. Hofmann, Diss., Technische Universität Darmstadt, **2014**.
- [159] J. Lemus, J. Palomar, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez, *Adsorption* **2011**, *17*, 561–571.
- [160] D. E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1971**, *10*, 541–547.
- [161] O. A. Hougen, *Ind. Eng. Chem.* **1961**, 53.
- [162] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley–VCH, Weinheim, **2006**.
- [163] H. Littman, R. G. Barile, A. H. Pulsifer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1968**, *7*, 554–561.
- [164] P. B. Weisz, *Z. Phys. Chem.* **1957**, *11*, 1–15.
- [165] J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem.* **1966**, *58*, 40–53.
- [166] M. Royo, F. Melo, A. Manrique, *Transition Met. Chem.* **1982**, *7*, 44–49.
- [167] M. Jakuttis, Diss., Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2013**.

# Anhang

## Abkürzungen, Index-/Symbolverzeichnis

Subscript	Erklärung
1B	1-Buten
2MBA	2-Methylbutyraldehyd
Ar	Argon
c2B	<i>cis</i> -2-Buten
CO	Kohlenstoffmonoxid
eff	effektiv
exp	experimentell
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
He	Helium
hf	Hydroformylierung
hg	Hydrierung
HS	Hochsieder
iB	Isobuten
iso	Isomerisierung
m	molar
nBu	<i>n</i> -Butan
NP	Neopentan
Pr	Propan
sim	simuliert
t2B	<i>trans</i> -2-Buten
VA	Valeraldehyd

Kurzbezeichnung	IUPAC-Name
[BMMIM][OTf]	3-Butyl-1,2-dimethylimidazolium-trifluoromethansulfonat
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat
[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[BMIM][OcSO <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium-octylsulfat
[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid

Abkürzung	Erklärung
acac	Acetylacetonatoligand
BET	Analysemethode nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER
cat	Katalysator
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatografie
HF	Hydroformylierung
HG	Hydrierung
HREM	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie
IL	Ionische Flüssigkeit
IR	Infrarot
ISO	Isomerisierung
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LPO	Low pressure Oxo
NMR	Kernspinresonanz, Nuclear Magnetic Resonance
NRTL	Non-Random-Two-Liquid-Modell
Peng-Rob	PENG–ROBINSON Zustandsgleichung
PG	1-Buten/Neopentan Prüfgas
SAP	Supported Aqueous Liquid Phase
SCILL	Supported Catalyst with Ionic Liquid Phase
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SLP	Supported Liquid Phase
SOLP	Supported Organic Liquid Phase
SRK	SOAVE-REDLICH-KWONG Zustandsgleichung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOF	Turn-over Frequency
TOS	Time-On-Stream, Versuchslaufzeit
tpp	Triphenylphosphan
tppms	Tri-(natrium-meta-sulfonatophenyl)-phosphan
tppts	Natrium-meta-sulfonatophenyl-diphenylphosphan
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
UCC	Union Carbide Corporation
UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients
VWZ	Verweilzeit
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

math. Symbol	Erklärung
$c$	Konzentration
$d$	Durchmesser
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_K$	KNUDSENdiffusionskoeffizient
$E_A$	Aktivierungsenergie
$\Delta G_R$	molare freie Reaktionsenthalpie
$\Delta H_R$	molare Reaktionsenthalpie
$i$	Laufvariable über die chemischen Verbindungen. $i \in \mathbb{V}$
$K$	Gleichgewichtskonstante
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{\text{Film}}$	Filmdiffusionsübergangskoeffizient
$l, L$	Länge
$m$	Masse
$m_{\text{Kat}}$	Katalysatormasse
$\dot{m}$	Massenstrom
$\text{ml}_N \text{ min}^{-1}$	Volumenstrom, bezogen auf Normbedingungen
$n$	Stoffmenge
$\dot{n}$	Molenstrom
$\textcircled{\circ}$	Menge der Alkene 1B, c2B, t2B
$p$	Druck, Partialdruck
$p^\circ$	Standarddruck, 1 Pa
$\mathbb{P}$	Menge der Produkte: c2B, t2B, nBu, VA, 2MBA, HSx
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit
$r_m$	auf Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit
$\Delta S_R$	molare Reaktionsentropie
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$V$	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$\mathbb{V}$	Menge der chemischen Verbindungen H <sub>2</sub> , CO, He, 1B, NP, c2B, t2B, nBu, VA, 2MBA, HSx
$w$	Massenanteil
$\alpha_{\text{pore}}$	Porenfüllgrad
$\epsilon_p$	Porenvolumen
$\nu$	Stoichiometrischer Koeffizient
$\sigma_H$	Anzahl der Wasserstoffatome pro Molekül
$\sigma_{\text{CO}}$	Anzahl der Carbonyläquivalente pro Molekül
$\tau$	Tortuositätsfaktor
$\Phi_{\text{WP}}$	WEISZ-PRATER-Kriterium

## Thermodynamische Daten

**Tabelle 6.1:** Molare Bildungsenthalpien in  $\text{kJ mol}^{-1}$  bei  $100^\circ\text{C}$  und 10 bar.

Verbindung	SRK	Peng-Rob	NRTL
1-Buten	5,277 57	5,245 12	6,576 31
<i>cis</i> -2-Buten	−2,197 84	−2,222 46	−0,796 193
<i>trans</i> -2-Buten	−5,272	−5,298 18	−3,881 12
<i>n</i> -Butan	−119,173	−119,202	−117,708
Valeraldehyd	−222,462	−223,177	−217,638
2-Methylbutyraldehyd	−230,145	−230,717	−225,2
Wasserstoff	2,184 42	2,182 55	2,173 09
Kohlenstoffmonoxid	−108,378	−108,388	−108,341

**Tabelle 6.2:** Molare Bildungsentropien in  $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  bei  $100^\circ\text{C}$  und 10 bar.

Verbindung	UNIFAC	NRTL	Peng-Rob	SRK
1-Buten	−0,237 843	−0,278 416	−0,282 942	−0,282 77
<i>cis</i> -2-Buten	−0,245 589	−0,290 768	−0,294 327	−0,294 606
<i>trans</i> -2-Buten	−0,248 832	−0,291 751	−0,296 881	−0,297 08
<i>n</i> -Butan	−0,363 141	−0,404 801	−0,409 128	−0,409 26
Valeraldehyd	−0,404 916	−0,467 518	−0,465 210	−0,466 625
2-Methylbutyraldehyd	−0,410 771	−0,475 241	−0,476 709	−0,478 05
Wasserstoff	−0,320 298	−0,073 0148	−0,046 1048	−0,138 884
Kohlenstoffmonoxid	0,000 777	0,034 8573	0,046 7014	−0,053 2665

**Tabelle 6.3:** Thermodynamische Daten bei  $100^\circ\text{C}$  und 10 bar nach SRK.

Reaktion	$\Delta H_R$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_R$ $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_R$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$K$
Hydroformylierung von 1B zu VA	−121,55	0,008 296	−124,64	$2,81 \cdot 10^{17}$
Hydroformylierung von 1B zu 2MBA	−129,23	−0,003 13	−128,06	$8,46 \cdot 10^{17}$
Hydrierung von 1-Buten	−126,63	0,012 394	−131,25	$2,37 \cdot 10^{18}$
Hydrierung von <i>cis</i> -2-Buten	−119,16	0,024 23	−128,20	$8,85 \cdot 10^{17}$
Hydrierung von <i>trans</i> -2-Buten	−116,09	0,026 704	−126,05	$4,43 \cdot 10^{17}$
Isomerisierung von 1B zu c2B	−7,475 41	−0,011 836	−3,06	2,68
Isomerisierung von 1B zu t2B	−10,549 57	−0,014 31	−5,21	5,36
Isomerisierung von c2B zu t2B	−3,074 16	−0,002 474	−2,15	2,00

## Verwendete Chemikalien

**Tabelle 6.4:** Hersteller, Reinheiten und charakteristische Daten der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	CAS-Nr.	Reinheit	Hersteller
Argon	Ar	39,95	7440-37-1	99,999 %	AirLiquide
Benzpinakolligand, Charge 1	C <sub>74</sub> H <sub>68</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>	1147,27	–	rein (P-NMR)	Oxeno GmbH, Marl
Benzpinakolligand, Charge 2	C <sub>74</sub> H <sub>68</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>	1147,27	–	rein (P-NMR)	Oxeno GmbH, Marl
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-pi-peridyl)sebacat	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	480,72	52829-07-9	98 %	Alfa Aesar
[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	419,36	174899-83-3	99,9 %	Merck
<i>n</i> -Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	106-97-8	99 %	AirLiquide
1-Buten	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56,11	106-98-9	99 %	AirLiquide
1-Buten Prüfgasgemisch	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	56,27	–	99 % , 1 %	Tyczka Industrie Gase
Dicarbonyl(2,4-pentandionato-rhodium(I)	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> RhO <sub>4</sub>	258,04	14874-82-9	99 %	Alfa Aesar
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	75-09-2	≥99,8 % ≤50 ppm H <sub>2</sub> O	Carl Roth GmbH + Co. KG
Deuteriochloroform	CDCl <sub>3</sub>	120,38	865-49-6	99,8 Atom% D	Sigma Aldrich
[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	391,31	174899-82-2	99,9 %	Merck
Helium	He	4,00	7440-59-7	99,999 %	AirLiquide
Kohlenstoffmonoxid	CO	28,01	630-08-0	99,6 %	Linde
Kieselgel, Silica 100	SiO <sub>2</sub>	60,1	7631-86-9	–	Merck
Methanol	CH <sub>2</sub> O	32,04	67-56-1	≥99,9 % ≤50 ppm H <sub>2</sub> O	Carl Roth GmbH + Co. KG
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	1,01	1333-74-0	99,999 %	AirLiquide

## Apparatives

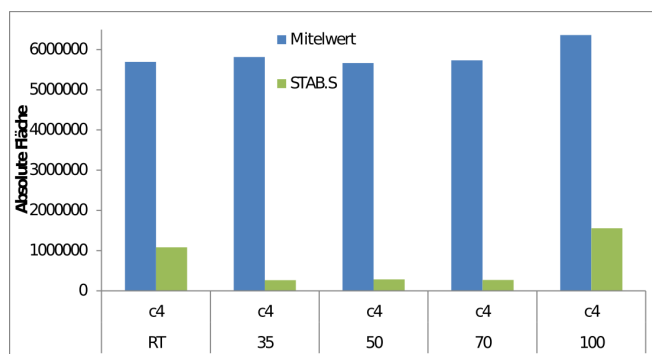


Abbildung 6.1: Optimierung der Temperatur des Kapillarverdampfers.

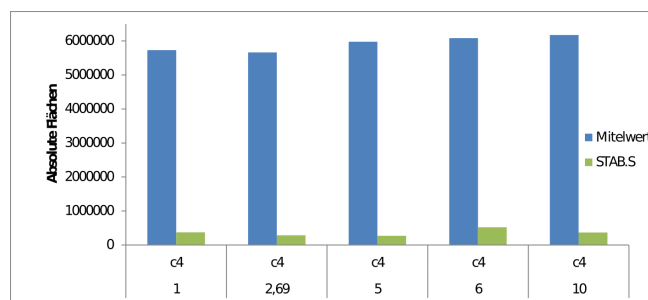


Abbildung 6.2: Überprüfung des Flussbereiches des Kapillarverdampfers.

Tabelle 6.5: Kalzinierungsprogramm KAL1

Dauer [min]	Heizrate [K min <sup>-1</sup> ]	Temperatur [°C]	Gasart	Volumenstrom [ml min <sup>-1</sup> ]
1	0	25	Luft	100
60	2,08	25–150	Luft	100
120	0	150	Luft	100
180	2,5	150–600	Luft	100
360	0	600	Luft	100
360	0	600	Argon	100
Abkühlen	–	600–25	Argon	100

Tabelle 6.6: Kalzinierungsprogramm KAL2

Dauer [min]	Heizrate [K min <sup>-1</sup> ]	Temperatur [°C]	Gasart	Volumenstrom [ml min <sup>-1</sup> ]
1	0	25	Luft	100
60	2,08	25–150	Luft	100
120	0	150	Luft	100
Abkühlen	–	150–25	Argon	100

Tabelle 6.7: Kalzinierungsprogramm KAL3

Dauer [min]	Heizrate [K min <sup>-1</sup> ]	Temperatur [°C]	Gasart	Volumenstrom [ml min <sup>-1</sup> ]
1	0	25	Luft	100
60	2,08	25–150	Luft	100
120	0	150	Luft	100
180	2,5	150–600	Argon	100
Abkühlen	–	600–25	Argon	100

Tabelle 6.8: Kalzinierungsprogramm KAL4

Dauer [min]	Heizrate [K min <sup>-1</sup> ]	Temperatur [°C]	Gasart	Volumenstrom [ml min <sup>-1</sup> ]
1	0	25	Argon	100
57,5	10	25–600	Argon	100
1020	0	600	Argon	100
Abkühlen	–	600–25	Argon	100

- 1-Buten-Schenkel:

Funktion nach EDGEWORTH und CRAMÉR:

$$F_{\text{EC}}(y_0, x_c, A, w, a_3, a_4) = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{2\pi}} \cdot e^{0,5z^2} \left[ 1 + \frac{a_3}{3!}z(z^2 - 3) + \frac{a_4}{4!}(z^4 - 6z^3 + 3) + \frac{10a_3^2}{6!}(z^6 - 15z^4 + 45z^2 - 15) \right] \quad (6.1)$$

wobei

$$z = \frac{x - x_c}{w} \quad (6.2)$$

- *n*-Butan, *cis*-2-Buten, *trans*-2-Buten Signale:

Asymmetrische Doppel-Sigmoidalfunktion:

$$F_{\text{AS}}(y_0, x_c, A, w_1, w_2, w_3) = y_0 + A \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-(x - x_c + \frac{w_1}{2})}{w_2}\right)} \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-(x - x_c - \frac{w_1}{2})}{w_3}\right)} \right) \quad (6.3)$$

Symmetrische Doppel-Sigmoidalfunktion:

$$F_{\text{SS}}(y_0, x_c, A, w) = y_0 + A \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{x - x_c}{w}\right)} \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{x - x_c}{w}\right)} \right) \quad (6.4)$$



**Tabelle 6.9:** Übersicht über bekannte formalkinetische Modellansätze für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung verschiedener Substrate.\*: Bezogen auf Konzentration.

Quelle	Kat.	Ligand	Lösem./ IL	Substrat	Reaktion	$T$ [°C]	$p_{\text{ges}}$ [bar]	$p_{\text{H}_2}$ [bar]	$p_{\text{CO}}$ [bar]	$p_{\text{Alken}}$ [bar]	$k_0$	$n_{\text{Kat}}$	$n_{\text{H}_2}$	$n_{\text{CO}}$	$n_{\text{Alken}}$	$E_A$ [kJ/mol]
Cavalieri d'Oro <sup>[142]</sup>	hom.			Propen								1	0	-0,1	0,6	84
Royo <sup>[166]</sup>	hom.	NBD	DMC	1-Hepten	n-Ald.	40–100	80	20–60	20–60		$21,0 \text{ (mol/L)}^{0,25} \text{ min}^{-1}$	0,25	0,5	-0,5	0,5	71,2
Royo <sup>[166]</sup>	hom.	NBD	DMC	1-Hepten	i-Ald.	40–100	80	20–60	20–60		$21,3 \text{ (mol/L)}^{0,25} \text{ min}^{-1}$	0,25	0,5	-0,5	0,5	75,3
Yang <sup>[143]</sup>	hom.	TPPTS	Wasser	Propen	eff.	90–110	26–36	3,6–22,4	3,6–22,4	6–8	$1,286 \cdot 10^6$	0,99	0,25	-0,64	-0,98	76,8
Groen <sup>[115]</sup>	SLP	Diphosphan, I		1-Buten	VA	97	12	2–4	2–4	2–4			0,35	-0,06	-1,4	66,6
Groen <sup>[115]</sup>	SLP	Diphosphan, II		1-Buten	VA	97	12	2–4	2–4	2–4			0,35	-0,31	-1,4	61,1
Groen <sup>[115]</sup>	SLP	Diphosphan, III		1-Buten	VA	97	12	2–4	2–4	2–4			0,35	-0,19	-1,4	64,3
Groen <sup>[115]</sup>	SLP	Diphosphan, I		1-Buten	2MBA	97	12	2–4	2–4	2–4			0,19	0,31	-1,4	70,7
Groen <sup>[115]</sup>	SLP	Diphosphan, II		1-Buten	2MBA	97	12	2–4	2–4	2–4			0,35	0,06	-1,4	57,8
Groen <sup>[115]</sup>	SLP	Diphosphan, III		1-Buten	2MBA	97	12	2–4	2–4	2–4			0,31	0,14	-1,4	65,2
Riisager <sup>[135]</sup>	SILP	Sulfoxantphos	[BMIM][O <sub>2</sub> CS <sub>4</sub> ]	Propen	eff.	65–140	10–30	2,0–2,7	1,0–15,6	0,9–3,2	$3,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$		1	0,4	-0,4	61,9
Haumann <sup>[138]</sup>	SILP	Sulfoxantphos	[BMIM][O <sub>2</sub> CS <sub>4</sub> ]	1-Buten	eff.	80–120	10	0,4–1,6	0,4–2,1	0,6–2,4			0,9–1,3	0,5	-0,1	
Jakuttis <sup>[167]</sup>	SILP	Biphephos	[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	Rohbutan	eff.	140	30	8–19	5–16	1,0–1,7			0,66	0,31	-0,24	

## Synthetisierte *SILP*-Katalysatoren

**Tabelle 6.10:** Synthetisierte *SILP*-Katalysatoren und deren Zusammensetzung

Eigenschaft	Einheit	SK001	SK002	SK003	SK004	SK005	SK006
m(Träger)	g	6,659	7,9354	6,9242	9,2398	7,2371	12,58
w(Rh)	wt%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$\alpha_{\text{pore}}$	%	10	10	10	20	5	10
n(Ligand):n(Rh)	mol/mol	10	10	10	10	10	10
n(Stab):n(Ligand)	mol/mol	4	4	0	0	0	0
n(Rh)	mmol	0,129	0,154	0,135	0,180	0,141	0,2447
m(Rh(acac))	mg	33,4	39,8	34,7	46,3	36,3	63,1
m(Ligand)	mg	1484,8	1769,4	1543,9	2060,2	1613,7	2805,0
m(Stab)	mg	2498,9	2977,9	0	0	0	0
m(IL)	mg	990,9	1180,9	1030,4	2749,9	538,5	1872,0

## Versuchsbedingungen

**Tabelle 6.11:** Übersicht der durchgeführten Versuche und ihrer Versuchsbedingungen.

Experiment	Proben	TOS [h]	Kat.	$m_{\text{Kat}}$ [mg]	$T$ [°C]	$p_{\text{ges}}$ [bar]	$\dot{m}_{\text{1B}}$ [g h <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{H}_2}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{CO}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{He}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]
20140214	001 – 025	0 – 20,4	SK002	50	100	10	4	100	100	5	6000
20140214	026 – 032	20,4 – 26,1	SK002	50	100	10	2,8	50	50	2,5	6000
20140214	033 – 052	26,1 – 42,6	SK002	50	100	10	4,0	100	100	5	6000
20140220	001 – 116	0 – 164,2	SK002	199	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	001 – 054	0 – 43,7	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	055 – 062	43,7 – 50,2	SK002	200	100	10	2	25	75	5	6000
20140303	063 – 068	50,2 – 55,2	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	069 – 074	55,2 – 60,1	SK002	200	100	10	2	75	25	5	6000
20140303	075 – 086	60,1 – 70	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	087 – 092	70 – 74,9	SK002	200	100	10	2	25	75	5	6000
20140303	093 – 098	74,9 – 79,8	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	099 – 104	79,8 – 84,8	SK002	200	100	10	2	75	25	5	6000
20140303	105 – 110	84,8 – 89,7	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	111 – 116	89,7 – 94,6	SK002	200	100	10	2	25	75	5	6000
20140303	117 – 122	94,6 – 99,6	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	123 – 128	99,6 – 104,5	SK002	200	100	10	2	75	25	5	6000
20140303	129 – 134	104,5 – 109,4	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	135 – 140	109,4 – 114,3	SK002	200	100	10	2	25	75	5	6000
20140303	141 – 148	114,3 – 120,9	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	149 – 154	120,9 – 125,8	SK002	200	100	10	0,8	20	20	2	6000
20140303	155 – 160	125,8 – 130,8	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	161 – 165	130,8 – 134,9	SK002	200	100	10	4	100	100	10	6000
20140303	166 – 169	134,9 – 138,2	SK002	200	100	10	6	150	150	15	6000
20140303	170 – 173	138,2 – 141,4	SK002	200	100	10	8	200	200	20	6000
20140303	174 – 177	141,4 – 144,7	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	178 – 181	144,7 – 148	SK002	200	100	10	2	50	40	15	6000
20140303	182 – 185	148 – 151,3	SK002	200	100	10	2	50	30	25	6000
20140303	186 – 189	151,3 – 154,6	SK002	200	100	10	2	40	50	15	6000
20140303	190 – 193	154,6 – 157,9	SK002	200	100	10	2	30	50	25	6000
20140303	194 – 204	157,9 – 165,9	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140303	205 – 209	165,9 – 171	SK002	200	100	10	1	50	50	11,075	6000

Tabelle 6.11: Fortsetzung.

Experiment	Proben	TOS [h]	Kat.	$m_{\text{Kat}}$ [mg]	$T$ [°C]	$p_{\text{ges}}$ [bar]	$\dot{m}_{\text{1B}}$ [g h <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{H}_2}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{CO}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{He}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]
20140303	210 – 214	171 – 175,2	SK002	200	100	10	1,5	50	50	8,037	6000
20140303	215 – 218	175,2 – 178,4	SK002	200	100	10	2,5	50	50	1,963	6000
20140303	219 – 223	178,4 – 182,5	SK002	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140325	001 – 084	0 – 68,3	SK003	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140325	085 – 091	68,3 – 74,1	SK003	200	100	10	0,8	20	20	2	6000
20140325	092 – 097	74,1 – 79	SK003	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140325	098 – 101	79 – 82,3	SK003	200	100	10	4	100	100	10	6000
20140325	102 – 104	82,3 – 84,8	SK003	200	100	10	6	150	150	15	6000
20140325	105 – 108	84,8 – 88,1	SK003	200	100	10	8	200	200	20	6000
20140325	109 – 114	88,1 – 93	SK003	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140325	115 – 115	93 – 93,8	SK003	200	100	10	8	200	200	20	6000
20140325	116 – 120	93,8 – 98	SK003	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140325	121 – 126	98 – 102,9	SK003	200	100	10	2	50	45	10	6000
20140325	127 – 129	102,9 – 105,4	SK003	200	100	10	2	50	30	25	6000
20140325	130 – 134	105,4 – 109,5	SK003	200	100	10	2	50	35	20	6000
20140325	135 – 139	109,5 – 113,6	SK003	200	100	10	2	50	40	15	6000
20140325	140 – 144	113,6 – 117,7	SK003	200	100	10	2	45	50	10	6000
20140325	145 – 149	117,7 – 121,8	SK003	200	100	10	2	30	50	25	6000
20140325	150 – 154	121,8 – 125,9	SK003	200	100	10	2	35	50	20	6000
20140325	155 – 158	125,9 – 129,2	SK003	200	100	10	2	40	50	15	6000
20140325	159 – 167	129,2 – 136,6	SK003	200	100	10	2	50	50	5	6000
20140325	168 – 174	136,6 – 142,4	SK003	200	100	10	8	200	200	20	6000
20140325	175 – 179	142,4 – 146,5	SK003	200	100	10	6	150	150	15	6000
20140325	180 – 184	146,5 – 150,7	SK003	200	100	10	1	50	50	11,975	6000
20140325	185 – 189	150,7 – 154,8	SK003	200	100	10	1,5	50	50	8,037	6000
20140325	190 – 194	154,8 – 158,9	SK003	200	100	10	2,5	50	50	1,963	6000
20140402	001 – 045	0 – 36,3	SK003	100	100	10	1	25	25	2,5	6000
20140402	046 – 053	36,3 – 42,9	SK003	100	100	10	4	100	100	10	6000
20140402	054 – 057	42,9 – 46,2	SK003	100	100	10	8	200	200	20	6000
20140402	058 – 061	46,2 – 49,5	SK003	100	100	10	1	25	25	2,5	6000
20140402	062 – 066	49,5 – 53,6	SK003	100	100	10	1	25	22,5	5	6000
20140402	067 – 071	53,6 – 57,7	SK003	100	100	10	1	25	15	12,5	6000
20140402	072 – 076	57,7 – 61,8	SK003	100	100	10	1	25	17,5	10	6000
20140402	077 – 081	61,8 – 66	SK003	100	100	10	1	25	20	7,5	6000
20140402	082 – 086	66 – 70,1	SK003	100	100	10	1	5	25	22,5	6000
20140402	087 – 091	70,1 – 74,2	SK003	100	100	10	1	12,5	25	15	6000
20140402	092 – 095	74,2 – 77,5	SK003	100	100	10	1	10	25	17,5	6000
20140402	096 – 100	77,5 – 81,6	SK003	100	100	10	1	7,5	25	20	6000
20140402	101 – 108	81,6 – 88,2	SK003	100	100	10	1	25	25	2,5	6000
20140402	109 – 113	88,2 – 92,3	SK003	100	100	10	0,5	25	25	5,988	6000
20140402	114 – 117	92,3 – 95,6	SK003	100	100	10	0,75	25	25	4,019	6000
20140402	118 – 123	95,6 – 100,5	SK003	100	100	10	1	25	25	2,5	6000
20140402	124 – 127	100,5 – 103,8	SK003	100	100	10	4	100	100	10	6000
20140402	128 – 131	103,8 – 107,1	SK003	100	100	10	4	100	90	20	6000
20140402	132 – 134	107,1 – 109,6	SK003	100	100	10	4	100	60	50	6000
20140402	135 – 138	109,6 – 112,9	SK003	100	100	10	4	100	70	40	6000
20140402	139 – 142	112,9 – 116,2	SK003	100	100	10	4	100	80	30	6000
20140402	143 – 145	116,2 – 118,7	SK003	100	100	10	4	90	100	20	6000
20140402	146 – 149	118,7 – 122	SK003	100	100	10	4	60	100	50	6000
20140402	150 – 153	122 – 125,3	SK003	100	100	10	4	70	100	40	6000
20140402	154 – 156	125,3 – 127,7	SK003	100	100	10	4	80	100	30	6000
20140402	157 – 165	127,7 – 135,1	SK003	100	100	10	4	100	100	10	6000
20140402	166 – 171	135,1 – 140,1	SK003	100	100	10	1	25	25	2,5	6000

Tabelle 6.11: Fortsetzung.

Experiment	Proben	TOS [h]	Kat.	$m_{\text{Kat}}$ [mg]	$T$ [°C]	$p_{\text{ges}}$ [bar]	$\dot{m}_{1\text{B}}$ [g h <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{H}_2}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{CO}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{He}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]
20140530	001 – 105	0 – 51,4	SK003	400	100	10	4	100	100	40	6000
20140612	001 – 088	0 – 60,2	SK003	2000	100	10	4	100	100	40	6000
20140615	001 – 107	0 – 87,5	SK003	1000	100	10	4	100	100	40	6000
20140620	001 – 054	0 – 43,9	SK003	1000	100	10	4	100	100	40	6000
20140721	001 – 107	0 – 87,7	SK003	500	100	10	2	50	50	20	6000
20140727	001 – 388	0 – 319,9	SK003	500	100	10	2	50	50	20	6000
20140814	001 – 109	0 – 89,1	SK003	200	100	10	2	50	50	20	6000
20141014	001 – 188	0 – 156,4	SK005	300	100	10	1	25	25	35	6000
20141014	189 – 198	156,4 – 169,9	SK005	300	100	10	1	20	30	35	6000
20141014	199 – 204	169,9 – 174,9	SK005	300	100	10	1	25	25	35	6000
20141014	205 – 210	174,9 – 179,8	SK005	300	100	10	1	30	20	35	6000
20141014	211 – 217	179,8 – 192,9	SK005	300	100	10	1	15	25	45	6000
20141014	218 – 223	192,9 – 197,9	SK005	300	100	10	1	20	20	45	6000
20141014	224 – 227	197,9 – 201,2	SK005	300	100	10	1	30	25	30	6000
20141105	001 – 286	0 – 238,3	SK005	300	100	10	1	20	30	35	6000
20141105	287 – 318	238,3 – 265,1	SK005	300	100	10	1	15	25	45	6000
20141105	319 – 326	265,1 – 271,8	SK005	300	100	10	1	10	25	50	6000
20141105	327 – 339	271,8 – 282,6	SK005	300	100	10	1	35	25	25	6000
20141105	340 – 347	282,6 – 289,3	SK005	300	100	10	1	20	25	40	6000
20141105	348 – 355	289,3 – 296	SK005	300	100	10	1	25	35	25	6000
20141105	356 – 367	296 – 306	SK005	300	100	10	1	25	15	45	6000
20141105	368 – 376	306 – 313,6	SK005	300	100	10	1	25	10	50	6000
20141105	377 – 384	313,6 – 320,2	SK005	300	100	10	1,5	25	25	31,67	6000
20141105	385 – 391	320,2 – 326,1	SK005	300	100	10	0,8	25	25	36,66	6000
20141105	392 – 399	326,1 – 332,8	SK005	300	100	10	2	25	25	28,35	6000
20141105	400 – 405	332,8 – 337,8	SK005	300	100	10	1	25	25	35	6000
20141105	406 – 413	337,8 – 344,4	SK005	300	100	10	0,8	20	20	28	6000
20141105	414 – 420	344,4 – 350,3	SK005	300	100	10	1,3	31,25	31,25	43,75	6000
20141105	421 – 427	350,3 – 356,1	SK005	300	100	10	0,6	15	15	21	6000
20141105	428 – 432	356,1 – 360,3	SK005	300	100	10	1,5	37,5	37,5	52,5	6000
20141105	433 – 438	360,3 – 365,3	SK005	300	100	10	1	15	15	55	6000
20141105	439 – 444	365,3 – 370,3	SK005	300	100	10	1	15	35	35	6000
20141105	445 – 452	370,3 – 377	SK005	300	100	10	1	35	15	35	6000
20141128	001 – 136	0 – 114	SK006	300	100	10	1	25	25	35	6000
20141128	137 – 142	114 – 119	SK006	300	100	10	1	20	25	40	6000
20141128	143 – 149	119 – 124,9	SK006	300	100	10	1	10	25	50	6000
20141128	150 – 156	124,9 – 130,7	SK006	300	100	10	1	30	25	30	6000
20141128	157 – 163	130,7 – 136,6	SK006	300	100	10	1	15	25	45	6000
20141128	164 – 190	136,6 – 160,4	SK006	300	100	10	1	25	25	35	6000
20141128	191 – 198	160,4 – 167,1	SK006	300	100	10	0,8	20	20	28	6000
20141128	199 – 205	167,1 – 173	SK006	300	100	10	1,3	31,25	31,25	43,75	6000
20141128	206 – 209	173 – 176,3	SK006	300	100	10	0,6	15	15	21	6000
20141211	001 – 138	0 – 114,6	SK006	300	100	10	1	25	25	35	6000
20141211	139 – 145	114,6 – 120,4	SK006	300	100	10	0,8	20	20	28	6000
20141211	146 – 152	120,4 – 126,3	SK006	300	100	10	1,3	31,25	31,25	43,75	6000
20141211	153 – 159	126,3 – 132,1	SK006	300	100	10	0,6	15	15	21	6000
20141211	160 – 166	132,1 – 138	SK006	300	100	10	1,5	37,5	37,5	52,5	6000
20141211	167 – 173	138 – 143,8	SK006	300	100	10	1,5	25	25	31,67	6000
20141211	174 – 180	143,8 – 149,7	SK006	300	100	10	0,8	25	25	36,66	6000

Tabelle 6.11: Fortsetzung.

Experiment	Proben	TOS [h]	Kat.	$m_{\text{Kat}}$ [mg]	$T$ [°C]	$p_{\text{ges}}$ [bar]	$\dot{m}_{1\text{B}}$ [g h <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{H}_2}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{CO}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{He}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]
20141211	181 – 187	149,7 – 155,5	SK006	300	100	10	2	25	25	28,35	6000
20141211	188 – 194	155,5 – 161,4	SK006	300	100	10	1	25	25	35	6000
20141211	195 – 201	161,4 – 167,2	SK006	300	100	10	1	17,5	25	42,5	6000
20141211	202 – 208	167,2 – 173,1	SK006	300	100	10	1	12,5	25	47,5	6000
20141211	209 – 215	173,1 – 178,9	SK006	300	100	10	1	32,5	25	27,5	6000
20141211	216 – 222	178,9 – 184,7	SK006	300	100	10	1	25	17,5	42,5	6000
20141211	223 – 229	184,7 – 190,6	SK006	300	100	10	1	25	12,5	47,5	6000
20141211	230 – 236	190,6 – 196,4	SK006	300	100	10	1	19	17	49	6000
20141211	237 – 243	196,4 – 202,3	SK006	300	100	10	1	19	31	25	6000
20141211	244 – 250	202,3 – 208,1	SK006	300	100	10	1	32	32	21	6000
20141211	251 – 257	208,1 – 213,9	SK006	300	100	10	1	32	18	35	6000
20141211	258 – 264	213,9 – 219,8	SK006	300	100	10	1	38	20	27	6000
20141211	265 – 271	219,8 – 225,6	SK006	300	100	10	1	16	19	50	6000
20141211	272 – 283	225,6 – 235,6	SK006	300	100	10	1	38	12	35	6000
20141211	284 – 290	235,6 – 241,4	SK006	300	100	10	1	25	25	35	6000
20141211	291 – 297	241,4 – 247,3	SK006	300	100	10	1,5	37,5	37,5	52,5	6000
20141211	298 – 303	247,3 – 252,3	SK006	300	100	10	1,5	37,5	37,5	52,5	6000
20141211	304 – 309	252,3 – 257,3	SK006	300	100	10	1,5	37,5	37,5	52,5	6000

## Datenbasis für Parameterschätzungen

**Tabelle 6.12:** Zuordnung der Experimente zu den Parameterschätzungen. Versuch 20141105.

Probe	$\dot{V}_{\text{He}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{H}_2}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{CO}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{m}_{1\text{B}}$ [g h <sup>-1</sup> ]	VWZ	H <sub>2</sub>	CO	1B	H <sub>2</sub> +CO	H <sub>2</sub> +CO+1B
286	35	20	30	1					•	•
318	45	15	25	1		•			•	•
326	50	10	25	1		•			•	•
339	25	35	25	1		•			•	•
347	40	20	25	1		•			•	•
355	25	25	35	1			•		•	•
367	45	25	15	1			•		•	•
376	50	25	10	1			•		•	•
384	31,67	25	25	1,5				•		•
391	36,66	25	25	0,75				•		•
399	28,35	25	25	2				•		•
405	35	25	25	1	•	(•)	•	•	•	•
413	28	20	20	0,8	•					
420	43,75	31,25	31,25	1,25	•					
427	21	15	15	0,6	•					
432	52,5	37,5	37,5	1,5	•					
438	55	15	15	1					•	•
444	35	15	35	1					•	•
452	35	35	15	1					•	•

**Tabelle 6.13:** Zuordnung der Experimente zu den Parameterschätzungen. Versuch 20141128.

Probe	$\dot{V}_{\text{He}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{H}_2}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{CO}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{m}_{1\text{B}}$ [g h <sup>-1</sup> ]	VWZ	H <sub>2</sub>	CO	1B	H <sub>2</sub> +CO	H <sub>2</sub> +CO+1B
134	35	25	25	1		•				
142	40	20	25	1		•				
149	50	10	25	1		•				
156	30	30	25	1		•				
163	45	15	25	1		•				
190	35	25	25	1	•	•				
198	28	20	20	0,8	•					
205	43,75	31,25	31,25	1,25	•					
209	21	15	15	0,6	•					

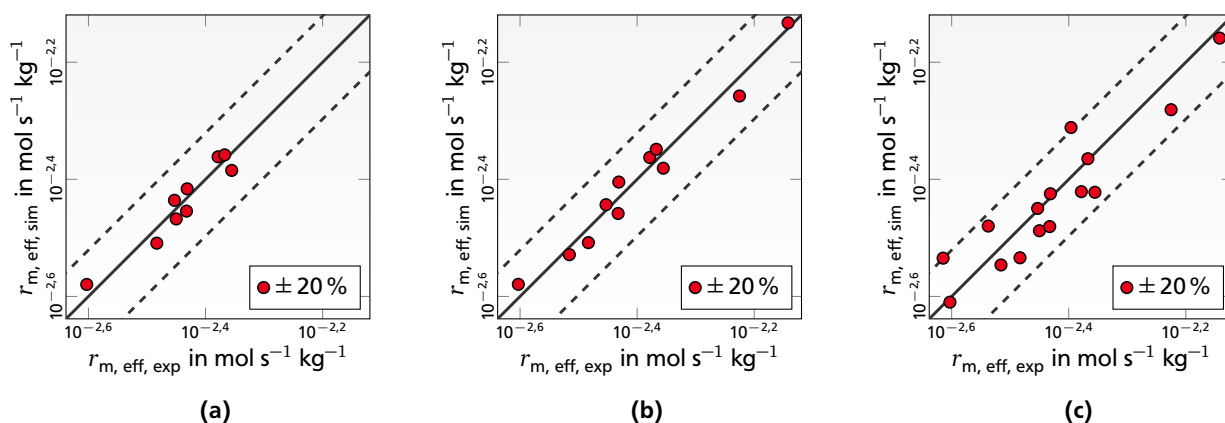
**Tabelle 6.14:** Zuordnung der Experimente zu den Parameterschätzungen. Versuch 20141211.

Probe	$\dot{V}_{\text{He}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{H}_2}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{CO}}$ [ml <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> ]	$\dot{m}_{1\text{B}}$ [g h <sup>-1</sup> ]	VWZ	H <sub>2</sub>	CO	1B	H <sub>2</sub> +CO	H <sub>2</sub> +CO+1B
138	35	25	25	1	•			(•)		(•)
145	28	20	20	0,8	•					
152	43,75	31,25	31,25	1,25	•					
159	21	15	15	0,6	•					
166	52,5	37,5	37,5	1,5	•					
173	31,67	25	25	1,5				•		•
180	36,66	25	25	0,75				•		•
187	28,35	25	25	2				•		•
194	35	25	25	1	(•)	•	•	•	•	•
201	42,5	17,5	25	1		•			•	•
208	47,5	12,5	25	1		•			•	•
215	27,5	32,5	25	1		•			•	•
222	42,5	25	17,5	1			•		•	•
229	47,5	25	12,5	1			•		•	•
236	49	19	17	1					•	•
243	25	19	31	1					•	•
250	21	32	32	1					•	•
257	35	32	18	1					•	•
264	27	38	20	1					•	•
271	50	16	19	1					•	•
283	35	38	12	1					•	•
290	35	25	25	1					•	•
297	52,5	37,5	37,5	1,5						
303	52,5	37,5	37,5	1,5						
309	52,5	37,5	37,5	1,5						

## Formalkinetik Plots

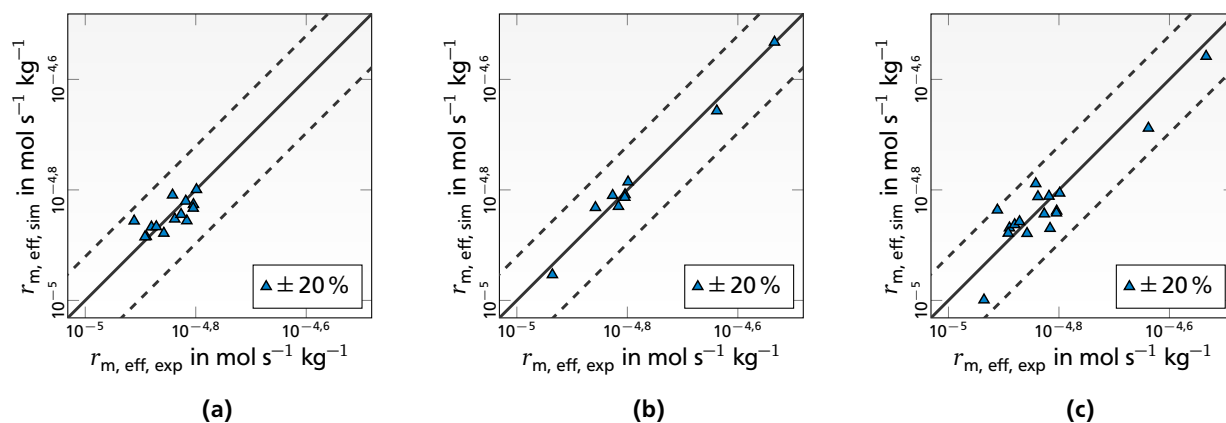
**Tabelle 6.15:** Ergebnisse der Parameterschätzungen mit einem formalkinetischen Potenzansatz zur Beschreibung von Mehrkomponentenvariationen der Hydroformylierung von 1-Buten zu Valeraldehyd und 2-Methylbutyaldehyd.

Reakt.	Variation	Kat.	$\alpha_{\text{pore}}$ [%]	Modell	$k$	$n_{\text{H}_2}$	$n_{\text{CO}}$	$n_{1\text{B}}$	$ \Delta r_m $ [%]	$R^2$
$r_{\text{hf, VA}}$	1211_H2+CO	SK006	10	HF-2	$4,57 \cdot 10^{-4}$	0,283	-0,128	-	5,32	0,738
	1211_3 einz	SK006	10	HF-3	$3,39 \cdot 10^{-9}$	0,487	-0,215	0,961	4,25	0,978
	1211_3 zus	SK006	10	HF-3	$2,15 \cdot 10^{-8}$	0,367	-0,308	1,025	8,41	0,899
	1105_H2+CO	SK005	5	HF-2	$1,96 \cdot 10^{-4}$	0,377	-0,139	-	4,49	0,901
	1105_3 einz	SK005	5	HF-3	$6,16 \cdot 10^{-8}$	0,495	-0,361	0,866	4,71	0,971
	1105_3 zus	SK005	5	HF-3	$1,69 \cdot 10^{-8}$	0,519	-0,272	0,852	9,13	0,884
$r_{\text{hf, 2MBA}}$	1211_H2+CO	SK006	10	HF-2	$3,28 \cdot 10^{-4}$	-0,186	-0,067	-	4,39	0,548
	1211_3 einz	SK006	10	HF-3	$1,17 \cdot 10^{-8}$	-0,046	-0,201	0,942	3,14	0,987
	1211_3 zus	SK006	10	HF-3	$2,39 \cdot 10^{-8}$	-0,105	-0,242	0,983	7,21	0,911
	1105_H2+CO	SK005	5	HF-2	$2,44 \cdot 10^{-4}$	-0,124	-0,093	-	1,23	0,909
	1105_3 einz	SK005	5	HF-3	$9,24 \cdot 10^{-9}$	-0,014	-0,307	0,848	2,25	0,983
	1105_3 zus	SK005	5	HF-3	$2,92 \cdot 10^{-8}$	-0,001	-0,212	0,835	7,31	0,891

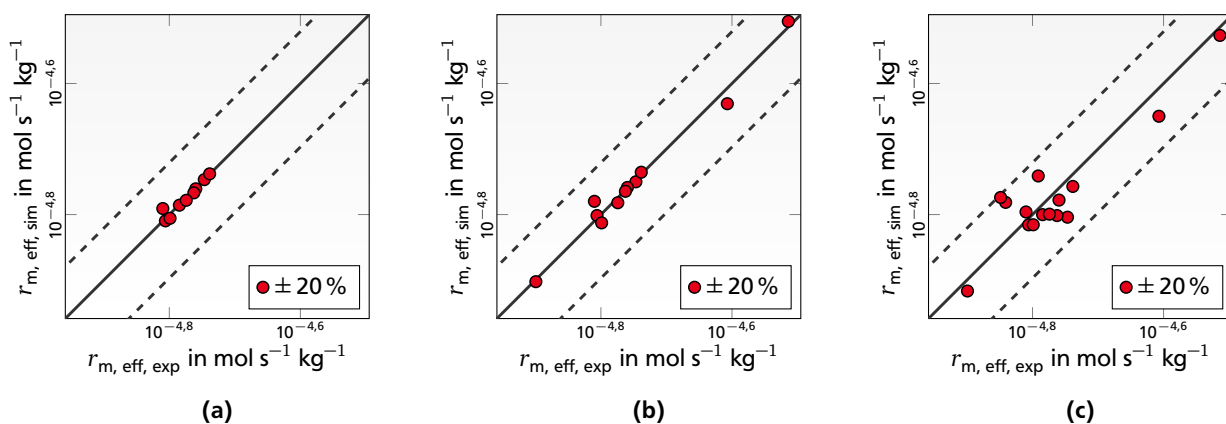


**Abbildung 6.3:** Paritätsplots der Parameterschätzungen von Reaktionsordnungen und des präexponentiellen Faktors in Modell HF-3 für Partialdruckvariationen mehrerer Eduktpartialdrücke für die Bildung von Valeraldehyd. Versuch 20141105. (a) multivariate Variation  $p_{\text{H}_2}$  und  $p_{\text{CO}}$ , (b) univariate Variation von  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$  und  $p_{1\text{-Buten}}$ . (c) multivariate Variation von  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$  und  $p_{1\text{-Buten}}$ . 20141105 VA





**Abbildung 6.4:** Paritätsplots der Parameterschätzungen von Reaktionsordnungen und des präexponentiellen Faktors in Modell **HF-3** für Partialdruckvariationen mehrerer Eduktpartialdrücke für die Bildung von 2-Methylbutyraldehyd. Versuch 20141211. (a) multivariate Variation  $p_{H_2}$  und  $p_{CO}$ . (b) univariate Variation von  $p_{H_2}$ ,  $p_{CO}$  und  $p_{1\text{-Buten}}$ . (c) multivariate Variation von  $p_{H_2}$ ,  $p_{CO}$  und  $p_{1\text{-Buten}}$ .



**Abbildung 6.5:** Paritätsplots der Parameterschätzungen von Reaktionsordnungen und des präexponentiellen Faktors in Modell **HF-3** für Partialdruckvariationen mehrerer Eduktpartialdrücke für die Bildung von 2-Methylbutyraldehyd. Versuch 20141105. (a) multivariate Variation  $p_{H_2}$  und  $p_{CO}$ . (b) univariate Variation von  $p_{H_2}$ ,  $p_{CO}$  und  $p_{1\text{-Buten}}$ . (c) multivariate Variation von  $p_{H_2}$ ,  $p_{CO}$  und  $p_{1\text{-Buten}}$ .

## Angepasste Parameter der Literaturmodelle

**Tabelle 6.16:** Angepasste Parameter der Literaturmodelle. Hydroformylierung zu Valeraldehyd. Datensatz 20141105.

Deshpande1:	$k=7.5836413113\text{e-}18$ $K_B=3.9993033740\text{e-}06$ $K_D=8.0884207861\text{e-}07$
Deshpande2:	$k=6.8601131862\text{e-}18$ $K_B=2.8676754024\text{e-}06$ $K_D=9.0603235247\text{e-}07$
Deshpande3:	$k=7.6884513691\text{e-}18$ $K_B=2.8599492652\text{e-}06$ $K_D=1.0178022028\text{e-}07$
Deshpande4:	$k=7.6718838210\text{e-}18$ $K_B=2.8600424749\text{e-}06$ $K_D=5.5031965222\text{e-}08$
Deshpande5:	$k=1.0887689911\text{e-}17$ $K_B=7.3776931816\text{e-}06$ $K_D=2.7496422196\text{e-}06$
Deshpande6:	$k=2.2220141184\text{e-}12$ $K_B=4.7233653533\text{e-}01$ $K_D=1.1643500695\text{e-}01$ $m=1.2310975742\text{e}+00$
Deshpande7:	$k=1.2641853086\text{e-}11$ $K_B=2.3109464445\text{e}+00$ $K_D=8.8267103154\text{e-}01$ $m=1.1640793712\text{e}+00$ $n=6.8791475934\text{e-}02$
Divekar1:	$k=8.9926952814\text{e-}21$ $K_B=2.2254773913\text{e-}06$ $K_D=4.0381985717\text{e-}07$
Divekar2:	$k=6.8798059803\text{e-}18$ $K_B=2.8672717809\text{e-}06$ $K_D=1.9223841764\text{e-}06$
Divekar3:	$k=4.6124134326\text{e-}20$ $K_B=5.0048597950\text{e-}06$ $K_D=2.0808592121\text{e-}08$
Divekar4:	$k=1.1088075784\text{e-}20$ $K_B=4.7072055940\text{e-}06$ $K_D=2.0931248654\text{e-}07$
Divekar5:	$k=1.2857023962\text{e-}14$ $K_B=1.5035415458\text{e-}04$ $K_D=4.3939624624\text{e-}06$
Divekar6:	$k=1.0584139324\text{e-}04$ $K_1=3.1116756229\text{e-}09$ $K_2=2.3838069021\text{e}+02$ $K_3=5.5485585980\text{e-}10$ $K_4=1.5457373081\text{e}+01$
vanRooy1:	$k=1.4991320895\text{e-}08$ $K=8.8443171587\text{e-}16$
vanRooy2:	$k=6.3499911237\text{e-}01$ $K_B=3.1116756229\text{e-}09$ $K_C=1.1831555888\text{e}+02$ $K_D=5.5485585980\text{e-}10$ $K_E=1.4178716936\text{e}+01$
Deshpande96-1:	$k=8.9206176802\text{e-}18$ $K_B=6.8534421275\text{e-}06$
Deshpande96-2:	$k=6.4611932951\text{e-}18$ $K_B=2.9590024545\text{e-}06$
Deshpande96-3:	$k=2.6400329803\text{e-}17$ $K_A=1.5296191283\text{e-}06$ $K_B=9.5468581004\text{e-}06$
Deshpande96-4:	$k=1.8421002572\text{e-}17$ $K_A=4.5523775321\text{e-}06$ $K_B=3.6802826811\text{e-}06$
Deshpande96-5:	$k=3.3044831752\text{e-}07$ $K_A=6.9457997921\text{e}+04$ $K_B=1.0355909023\text{e}+06$
Deshpande96-6:	$k=2.3876120399\text{e-}16$ $K_A=1.3531545136\text{e-}05$ $K_B=3.8407169124\text{e-}05$
Deshpande96-7:	$k=1.9152510512\text{e-}08$ $K_A=4.4260405263\text{e-}06$ $K_B=8.6354058945\text{e-}07$ $K_C=2.0701642676\text{e}+04$
Deshpande96-8:	$k=4.4892092223\text{e-}18$ $K_A=1.0000000680\text{e-}12$ $K_B=8.2262540246\text{e-}23$ $K_C=1.8181963836\text{e-}16$
Deshpande96-9:	$k=3.1006487589\text{e-}09$ $K_1=9.4158541565\text{e}+03$ $K_2=-2.5171945931\text{e-}18$ $K_3=1.2846471639\text{e-}15$ $K_4=2.5133125534\text{e-}13$
Jauregui-Haza:	$k=1.3403462010\text{e-}03$ $K_A=5.0490257858\text{e-}02$ $K_B=4.4568954253\text{e-}05$ $K_D=3.1370172623\text{e-}09$ $l=4.708$ $m=-3.932$ $n=2.344\text{e}+02$
Hanna1:	$k=1.5699349506\text{e-}02$ $K_1=2.1417219077\text{e}+05$ $K_2=1.1536562389\text{e-}05$
Hanna2:	$k=4.5251246176\text{e-}05$ $K_1K_2K_3K_4=-2.2226253261\text{e-}06$ $K_5=3.3175044610\text{e-}03$
Kiedorf:	$k=2.4728903096\text{e-}09$ $K_A=5.4099456559\text{e-}08$ $K_B=6.5186394094\text{e-}02$ $K_C=-3.9706093829\text{e-}07$
Walter1:	$k=5.3672135407\text{e-}03$ $K_1=1.9269072333\text{e}+01$ $K_2=4.3304289885\text{e-}01$
Walter3:	$k=3.1000549155\text{e-}02$ $K_1=-5.8199960876\text{e-}02$ $K_2=-7.2226850545\text{e-}02$ $K_3=1.5891087157\text{e}+08$ $K_4=3.7006068304\text{e-}06$
Koeken1:	$k=3.1237433493\text{e-}13$ $\alpha=1.3016391472\text{e}+00$ $\beta=5.1880110677\text{e-}01$ $\gamma=1.5042906315\text{e-}01$ $K_1=2.2058059059\text{e-}04$ $K_2=9.2825542060\text{e-}02$
Koeken2:	$k=4.9070486917\text{e-}13$ $\alpha=1.2988681419\text{e}+00$ $\beta=5.1888514127\text{e-}01$ $\gamma=8.4954699598\text{e-}01$ $K_1=2.3970048439\text{e-}04$

**Tabelle 6.17:** Angepasste Parameter der Literaturmodelle. Hydroformylierung zu Valeraldehyd. Datensatz 20141211.

Deshpande1:	$k=5.1377881852\text{e-}18$ $K_B=4.4318620902\text{e-}06$ $K_D=-1.0733727937\text{e-}06$
Deshpande2:	$k=4.6400538512\text{e-}18$ $K_B=3.1807098290\text{e-}06$ $K_D=-1.0999009643\text{e-}06$
Deshpande3:	$k=4.9460160195\text{e-}18$ $K_B=3.0195223094\text{e-}06$ $K_D=-1.3680234295\text{e-}18$
Deshpande4:	$k=4.9460155792\text{e-}18$ $K_B=3.0195221072\text{e-}06$ $K_D=-6.9679327299\text{e-}19$
Deshpande5:	$k=5.0494845160\text{e-}18$ $K_B=6.1577274194\text{e-}06$ $K_D=-3.1153033529\text{e-}06$
Deshpande6:	$k=3.5401437226\text{e-}18$ $K_B=7.5693014265\text{e-}07$ $K_D=-3.0092850481\text{e-}07$ $m=8.4455425182\text{e}+00$
Deshpande7:	$k=3.5887897378\text{e-}18$ $K_B=7.1880468728\text{e-}07$ $K_D=3.4204327355\text{e-}08$ $m=8.9439951859\text{e}+00$ $n=-6.3471871404\text{e}+01$
Divekar1:	$k=6.5501830053\text{e-}21$ $K_B=2.8218125309\text{e-}06$ $K_D=-3.3748420844\text{e-}06$
Divekar2:	$k=4.6646416407\text{e-}18$ $K_B=3.1773780963\text{e-}06$ $K_D=-2.0239435383\text{e-}06$
Divekar3:	$k=4.1297840733\text{e-}20$ $K_B=7.6428696295\text{e-}06$ $K_D=-3.5199900251\text{e-}06$
Divekar4:	$k=8.2443545724\text{e-}21$ $K_B=6.0611386504\text{e-}06$ $K_D=-3.4367146183\text{e-}06$
Divekar5:	$k=3.7965649374\text{e-}21$ $K_B=2.9405669668\text{e-}11$ $K_D=-3.3040912306\text{e-}06$
Divekar6:	$k=7.5292213371\text{e-}05$ $K_1=3.2759037509\text{e-}09$ $K_2=3.0744070268\text{e}+03$ $K_3=-4.4583840328\text{e-}07$ $K_4=1.7894602809\text{e-}02$
vanRooy1:	$k=1.1858406854\text{e-}08$ $K=1.3508731165\text{e-}15$
vanRooy2:	$k=4.5605003491\text{e}+03$ $K_B=-9.3126896527\text{e}+04$ $K_C=5.4440009257\text{e-}03$ $K_D=4.5793429879\text{e}+10$ $K_E=1.2863357742\text{e}+05$
Deshpande96-1:	$k=6.4574294305\text{e-}18$ $K_B=-6.6738585765\text{e-}06$
Deshpande96-2:	$k=4.9460155508\text{e-}18$ $K_B=3.0195220940\text{e-}06$
Deshpande96-3:	$k=2.2671901098\text{e-}17$ $K_A=1.8295077474\text{e-}06$ $K_B=9.2110176914\text{e-}06$
Deshpande96-4:	$k=1.7320286962\text{e-}17$ $K_A=6.2364768180\text{e-}06$ $K_B=-3.6167464491\text{e-}06$
Deshpande96-5:	$k=1.2478179449\text{e-}07$ $K_A=5.1917464440\text{e}+04$ $K_B=4.8712981372\text{e}+05$
Deshpande96-6:	$k=1.2069565745\text{e-}14$ $K_A=1.2002324109\text{e-}04$ $K_B=3.2063903986\text{e-}04$
Deshpande96-7:	$k=6.1828215947\text{e}+00$ $K_A=6.7179353696\text{e}+04$ $K_B=1.0432293251\text{e-}06$ $K_C=9.8650284181\text{e}+02$
Deshpande96-8:	$k=3.2230072598\text{e-}18$ $K_A=3.4412340021\text{e-}16$ $K_B=5.2652841036\text{e-}22$ $K_C=1.4604072014\text{e-}16$
Deshpande96-9:	$k=2.4173084555\text{e-}17$ $K_1=9.1103571991\text{e-}05$ $K_2=3.6690112180\text{e-}21$ $K_3=-1.3356610673\text{e-}26$ $K_4=3.1925035556\text{e-}21$
Jauregui-Haza:	$k=1.1369005279\text{e-}17$ $K_A=6.9732093949\text{e-}09$ $K_B=6.3431333208\text{e-}03$ $K_C=3.6954003938\text{e-}08$ $l=6.593\text{e}+02$ $m=0.2013$ $n=-59.058$
Hanna1:	$k=1.0323864458\text{e}+01$ $K_1=3.5596303185\text{e}+05$ $K_2=9.6497161208\text{e-}09$
Hanna2:	$k=1.4349224651\text{e-}03$ $K_1K_2K_3K_4=1.8395264269\text{e-}09$ $K_5=8.5117924043\text{e-}02$
Kiedorf:	$k=5.8861825545\text{e-}17$ $K_A=-1.5428288548\text{e-}14$ $K_1=1.2736804083\text{e-}09$ $K_C=1.2517131871\text{e-}14$
Walter1:	$k=5.4224068945\text{e}+02$ $K_1=3.5601268890\text{e}+05$ $K_2=1.8365921685\text{e-}10$
Walter3:	$k=4.8001124596\text{e}+00$ $K_1=8.8989370886\text{e-}03$ $K_2=8.8968305698\text{e-}03$ $K_3=9.1753537371\text{e}+09$ $K_4=1.6969220005\text{e-}08$
Koeken1:	$k=7.0729820972\text{e-}15$ $\alpha=1.3948711880\text{e}+02$ $\beta=4.2053644480\text{e-}01$ $\gamma=-2.5283970920\text{e-}02$ $K_1=4.1615992335\text{e-}08$ $K_2=1.4559980848\text{e-}01$
Koeken2:	$k=1.6064947480\text{e-}14$ $\alpha=2.1385196493\text{e}+00$ $\beta=3.8998400731\text{e-}01$ $\gamma=1.0089448215\text{e}+00$ $K_1=7.4035458690\text{e-}06$

**Tabelle 6.18:** Angepasste Parameter der Literaturmodelle. Hydroformylierung zu 2-Methylbutyraldehyd. Datensatz 20141105.

Deshpande1:	$k=1.9103262845e-20$ $K_B=2.6764272751e-06$ $K_D=3.9923739302e-07$
Deshpande2:	$k=1.7940720282e-20$ $K_B=1.9901718977e-06$ $K_D=4.5388330518e-07$
Deshpande3:	$k=1.8840586481e-20$ $K_B=1.9909550599e-06$ $K_D=2.0416012860e-08$
Deshpande4:	$k=1.8835286982e-20$ $K_B=1.9909019229e-06$ $K_D=1.1328140080e-08$
Deshpande5:	$k=2.2929867438e-20$ $K_B=4.2753315734e-06$ $K_D=1.1378072317e-06$
Deshpande6:	$k=3.0268936935e-14$ $K_B=4.5280174295e+01$ $K_D=-1.7996836791e-01$ $m=9.6232483558e-01$
Deshpande7:	$k=1.6069935878e-15$ $K_B=2.2100480203e+00$ $K_D=1.2619231450e-11$ $m=9.5853396603e-01$ $n=2.7594119859e+04$
Divekar1:	$k=2.1534629020e-23$ $K_B=1.3930747169e-06$ $K_D=-8.1734801208e-07$
Divekar2:	$k=1.7945282824e-20$ $K_B=1.9905454779e-06$ $K_D=9.2165552743e-07$
Divekar3:	$k=6.5277460469e-23$ $K_B=1.7544705866e-06$ $K_D=-1.0585459881e-06$
Divekar4:	$k=2.4041123256e-23$ $K_B=2.6467625394e-06$ $K_D=-9.0813080712e-07$
Divekar5:	$k=1.4711325687e-23$ $K_B=1.0158817649e-11$ $K_D=-6.2165280831e-07$
Divekar6:	$k=7.3043693172e-09$ $K_1=1.7015471598e-07$ $K_2=2.3841333730e+03$ $K_3=-9.0294975564e-15$ $K_4=-2.8116418344e-07$
vanRooy1:	$k=6.0571928439e-11$ $K=5.7655119700e-18$
vanRooy2:	$k=6.1320057867e-15$ $K_B=1.0000141830e-07$ $K_D=7.6226536809e-11$ $K_E=1.0000297816e-07$ $K_F=4.2095228008e-11$
Deshpande96-1:	$k=2.0970596536e-20$ $K_B=4.1560992667e-06$
Deshpande96-2:	$k=1.7348264201e-20$ $K_B=-2.0236468921e-06$
Deshpande96-3:	$k=2.6054001257e-19$ $K_A=4.8828509659e-06$ $K_B=8.6877112793e-06$
Deshpande96-4:	$k=3.6533822855e-18$ $K_A=-4.4414752385e-04$ $K_B=3.3647915880e-06$
Deshpande96-5:	$k=1.4068901250e-08$ $K_A=3.8585392884e+06$ $K_B=6.9580002735e+06$
Deshpande96-6:	$k=1.1614130605e-11$ $K_A=7.8690144159e-02$ $K_B=1.0598766507e-01$
Deshpande96-7:	$k=6.0952724195e-18$ $K_A=4.9914268067e-04$ $K_B=8.2702405755e-06$ $K_C=-1.9993571256e-16$
Deshpande96-8:	$k=3.2202919738e-11$ $K_A=9.3036490496e-07$ $K_B=7.2853523797e-02$ $K_C=1.1440380489e-07$
Deshpande96-9:	$k=5.3055708705e-12$ $K_1=4.2686007593e+03$ $K_2=7.2984852825e-04$ $K_3=-3.3368713377e-14$ $K_4=4.2436105128e-22$
Jauregui-Haza:	$k=2.6487556446e-15$ $K_A=3.6946186519e-05$ $K_B=4.7218985703e-05$ $K_C=-1.0168459411e-08$ $l=-66.2897$ $m=65.685$ $n=-75.7865$
Hanna1:	$k=1.2561483469e-04$ $K_1=6.2419585869e+05$ $K_2=4.1159005213e-06$
Hanna2:	$k=7.9509538013e-09$ $K_1K_2K_3K_4=-1.3837197855e-08$ $K_5=1.1296901206e+01$
Kiedorf:	$k=3.6535398687e-10$ $K_a=3.1836958299e-06$ $K_b=-2.6593335637e-10$ $K_c=2.2457915529e-05$
Walter1:	$k=1.0541518828e+01$ $K_1=6.3679409257e+05$ $K_2=4.1931832585e-11$
Walter3:	$k=1.2425487604e-04$ $K_1=1.5970361232e+00$ $K_2=4.4459952053e+00$ $K_3=9.0186524536e+05$ $K_4=3.9609224541e-06$
Koeken1:	$k=7.9028307210e-10$ $\alpha=1.2190057356e+00$ $\beta=-1.7235309739e-05$ $\gamma=1.6394430192e-01$ $K_1=5.3828186337e-02$ $K_2=8.5768730608e-01$
Koeken2:	$k=8.7030160755e-10$ $\alpha=1.2190091869e+00$ $\beta=-2.2217239248e-05$ $\gamma=8.3616705725e-01$ $K_1=5.7128862437e-02$

**Tabelle 6.19:** Angepasste Parameter der Literaturmodelle. Hydroformylierung zu 2-Methylbutyraldehyd. Datensatz 20141211.

Deshpande1:	$k=1.4402612766e-20$ $K_B=3.4605476001e-06$ $K_D=-1.5589941947e-06$
Deshpande2:	$k=1.3416655872e-20$ $K_B=2.5532012748e-06$ $K_D=-1.6064629549e-06$
Deshpande3:	$k=1.4835754492e-20$ $K_B=2.3503203875e-06$ $K_D=-6.4584177907e-18$
Deshpande4:	$k=1.4835754430e-20$ $K_B=2.3503203798e-06$ $K_D=-4.2889196088e-19$
Deshpande5:	$k=1.3250918478e-20$ $K_B=4.4044770017e-06$ $K_D=-3.5518518806e-06$
Deshpande6:	$k=1.2528377739e-20$ $K_B=3.1656969112e-06$ $K_D=-2.4861476732e-06$ $m=2.4417246963e+00$
Deshpande7:	$k=1.3095781180e-20$ $K_B=2.8775186928e-06$ $K_D=4.4541934155e-06$ $m=2.8002660992e+00$ $n=-1.1209155852e+00$
Divekar1:	$k=1.8151536909e-23$ $K_B=2.1947860428e-06$ $K_D=-4.1640377719e-06$
Divekar2:	$k=1.3576266265e-20$ $K_B=2.5452396190e-06$ $K_D=-2.8326011116e-06$
Divekar3:	$k=7.6206491468e-23$ $K_B=3.9966732404e-06$ $K_D=-4.2789791085e-06$
Divekar4:	$k=2.1160866981e-23$ $K_B=4.3670932631e-06$ $K_D=-4.2143370839e-06$
Divekar5:	$k=1.1349333875e-23$ $K_B=2.0605018683e-11$ $K_D=-4.0970462170e-06$
Divekar6:	$k=6.0981647385e-07$ $K_1=1.5194779528e-09$ $K_2=1.7091869385e-04$ $K_3=3.7502323042e-09$ $K_4=1.0043009834e-10$
vanRooy1:	$k=4.6706689664e-11$ $K=5.1017675134e-17$
vanRooy2:	$k=3.7603409957e-15$ $K_B=1.0000094761e-07$ $K_C=6.7456744960e-12$ $K_D=1.0000199924e-07$ $K_E=3.7693743222e-11$
Deshpande96-1:	$k=1.7596482199e-20$ $K_B=-4.7437697497e-06$
Deshpande96-2:	$k=1.4835754361e-20$ $K_B=2.3503203700e-06$
Deshpande96-3:	$k=2.0447947683e-19$ $K_A=4.9177565651e-06$ $K_B=8.2689784028e-06$
Deshpande96-4:	$k=8.7561050387e-10$ $K_A=1.3711381359e+05$ $K_B=-3.2383912973e-06$
Deshpande96-5:	$k=8.5212229947e-10$ $K_A=2.7256633386e+05$ $K_B=5.7621960884e+05$
Deshpande96-6:	$k=8.6579094081e-12$ $K_A=7.1682840979e-02$ $K_B=1.0614515627e-01$
Deshpande96-7:	$k=1.5679553872e-08$ $K_A=-6.4252919687e-01$ $K_B=-5.8672612843e-07$ $K_C=7.0063700102e+01$
Deshpande96-8:	$k=4.4493886175e-10$ $K_A=-1.5528918101e+03$ $K_B=1.2408488909e+00$ $K_C=1.7359041650e-06$
Deshpande96-9:	$k=1.2604795481e-19$ $K_1=1.3445493759e-04$ $K_2=-1.1048636107e-20$ $K_3=-8.2675148743e-25$ $K_4=-1.7490589160e-22$
Jauregui-Haza:	$k=1.0913567102e-19$ $K_A=6.0190203441e-08$ $K_B=5.6987586992e-03$ $K_C=5.0002516611e-06$ $l=51.31$ $m=0.3954$ $n=-1.019$
Hanna1:	$k=9.6199649346e-02$ $K_1=7.3858562518e+05$ $K_2=3.6820769437e-09$
Hanna2:	$k=1.1069045609e-06$ $K_1K_2K_3K_4=2.5644237393e-10$ $K_5=3.1781229650e+00$
Kiedorf:	$k=5.824828787e-12$ $K_a=-6.0665138065e-06$ $K_b=6.3198367133e-12$ $K_c=-4.0747210272e-07$
Walter1:	$k=2.4797549315e+01$ $K_1=7.3846109833e+05$ $K_2=1.4282699641e-11$
Walter3:	$k=5.8384858910e-03$ $K_1=1.0133740005e+04$ $K_2=1.0136890392e+04$ $K_3=7.3841177708e+05$ $K_4=6.0809657209e-08$
Koeken1:	$k=1.9622426219e-14$ $\alpha=1.4585956017e+00$ $\beta=-1.2154138132e-12$ $\gamma=-1.5047281311e-10$ $K_1=2.5614781248e-05$ $K_2=1.0756592975e-05$
Koeken2:	$k=2.0001484146e-14$ $\alpha=1.4592902476e+00$ $\beta=1.7298325637e-11$ $\gamma=9.9765620093e-01$ $K_1=2.5453777174e-05$

## Rohdaten der gaschromatografischen Analysen

**Tabelle 6.20:** Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. V/N: Probenahme Vor bzw. Nach Reaktor.

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140214Q001	1392397520	8 856 170	24 622	13 576	24 466	106 647	−20 135	29 874	29 960	158 140	0	0	N
20140214Q002	1392400484	18 518 960	92 745	48 239	103 420	230 965	5399	1 019 784	1678	3184	0	0	N
20140214Q003	1392403450	21 262 130	117 562	63 788	147 883	266 750	7405	1 455 076	1834	8158	0	0	N
20140214Q004	1392406416	21 318 100	123 605	67 244	159 562	268 233	7596	1 550 059	1990	10 524	0	0	N
20140214Q005	1392409382	22 909 650	51 293	17 100	12 253	268 350	−192	4878	525	3368	0	0	V
20140214Q006	1392412349	22 981 370	53 587	15 773	9667	269 167	−102	2847	528	3018	0	0	V
20140214Q007	1392415315	21 286 510	124 497	67 895	163 345	269 599	7827	1 633 375	1324	11 399	0	0	N
20140214Q008	1392418281	21 185 060	123 687	67 533	163 224	268 379	7862	1 619 681	1200	9753	0	0	N
20140214Q009	1392421247	21 188 230	122 902	68 437	163 674	269 061	8285	1 731 179	1420	7558	0	0	N
20140214Q010	1392424212	21 076 330	124 429	66 760	163 668	267 331	7912	1 645 771	1133	13 770	0	0	N
20140214Q011	1392427179	21 130 890	124 922	68 300	166 294	268 694	8142	1 669 948	927	5492	0	0	N
20140214Q012	1392430145	21 149 270	124 186	69 537	167 879	268 053	7981	1 688 415	971	7916	0	0	N
20140214Q013	1392433111	21 127 030	124 801	68 239	167 809	268 804	8075	1 687 840	1554	7331	0	0	N
20140214Q014	1392436076	21 209 400	125 973	67 764	168 644	269 908	8511	1 794 053	1120	8666	0	0	N
20140214Q015	1392439043	21 129 990	125 191	69 145	169 164	269 078	8114	1 686 746	1181	8323	0	0	N
20140214Q016	1392442011	21 200 960	127 065	68 917	170 572	269 892	8063	1 709 123	914	10 618	0	0	N
20140214Q017	1392444977	21 191 500	126 282	69 427	171 732	269 331	8251	1 735 243	950	8840	0	0	N
20140214Q018	1392447943	21 096 400	126 242	67 878	170 255	269 485	8246	1 729 902	1177	6775	0	0	N
20140214Q019	1392450909	21 069 000	126 365	69 228	173 055	267 581	8633	1 824 530	1126	6711	0	0	N
20140214Q020	1392453875	21 084 450	125 471	67 333	171 336	268 720	8367	1 762 182	1155	8463	0	0	N
20140214Q021	1392456841	21 210 180	126 622	68 978	174 082	271 304	8280	1 794 330	607	8250	0	0	N
20140214Q022	1392459805	21 084 480	127 251	68 459	173 161	268 959	8470	1 834 085	1049	4115	0	0	N
20140214Q023	1392462771	21 112 220	126 945	69 788	174 440	270 391	8299	1 743 094	833	10 114	0	0	N
20140214Q024	1392465737	21 078 080	127 359	68 901	173 776	269 918	7985	1 727 017	1092	9302	0	0	N
20140214Q025	1392468701	21 093 200	127 272	68 071	173 713	269 239	8283	1 746 970	1065	7152	0	0	N
20140214Q026	1392471666	29 700 670	58 730	21 291	14 679	352 109	−22	18 431	531	1539	0	0	V
20140214Q027	1392474632	29 814 050	56 499	22 363	15 600	353 655	104	3146	258	−2808	0	0	V
20140214Q028	1392477596	29 444 220	57 610	22 140	14 862	347 740	−86	3404	191	502	0	0	V
20140214Q029	1392480560	29 271 230	56 626	21 849	14 622	346 825	74	2709	280	1010	0	0	V
20140214Q030	1392483525	25 346 510	266 475	186 571	525 121	355 262	20 571	4 684 436	1668	56 955	0	0	N
20140214Q031	1392486489	25 050 050	261 105	186 545	522 577	351 694	20 390	4 715 607	1454	60 649	0	0	N
20140214Q032	1392489456	25 203 610	263 938	187 140	526 963	354 704	20 832	4 787 437	1568	61 946	0	0	N
20140214Q033	1392492420	20 664 290	144 802	85 249	232 993	273 103	10 412	2 332 766	1444	29 527	0	0	N
20140214Q034	1392495384	20 776 710	142 852	84 230	230 770	273 757	10 502	2 320 607	691	21 565	0	0	N
20140214Q035	1392498347	20 578 910	143 678	82 926	228 172	271 047	10 380	2 294 129	1008	15 325	0	0	N
20140214Q036	1392501311	20 650 910	143 523	83 729	229 460	271 843	10 482	2 339 490	763	14 330	0	0	N
20140214Q037	1392504276	20 691 570	144 244	83 408	228 939	272 708	10 570	2 354 176	966	13 144	0	0	N
20140214Q038	1392507238	20 498 490	143 638	82 747	227 458	269 021	10 303	2 277 558	844	11 241	0	0	N
20140214Q039	1392510203	20 697 420	136 457	89 111	228 461	270 864	10 622	2 388 126	832	12 789	0	0	N
20140214Q040	1392513167	20 534 210	143 646	83 309	228 172	270 158	10 300	2 351 962	937	11 051	0	0	N
20140214Q041	1392516130	20 638 630	144 670	83 024	229 602	271 808	10 326	2 320 175	1040	14 581	0	0	N
20140214Q042	1392519095	20 718 590	144 700	83 494	229 579	271 989	10 280	2 275 230	1003	12 770	0	0	N
20140214Q043	1392522058	20 710 600	144 069	83 762	229 620	272 541	10 197	2 255 355	828	12 561	0	0	N
20140214Q044	1392525023	20 698 520	142 938	83 172	228 528	271 930	10 241	2 248 765	913	12 174	0	0	N
20140214Q045	1392527987	20 767 370	143 407	83 499	230 118	272 450	10 404	2 363 854	890	9387	0	0	N
20140214Q046	1392530950	20 746 380	144 779	83 519	229 888	271 144	10 430	2 304 812	1097	8656	0	0	N
20140214Q047	1392533914	20 616 800	141 070	82 619	227 522	270 152	10 635	2 368 904	1412	12 052	0	0	N
20140214Q048	1392536877	20 654 620	141 962	82 870	228 267	271 584	10 677	2 383 018	674	12 704	0	0	N
20140214Q049	1392539839	20 747 650	142 340	83 507	230 011	272 478	10 458	2 333 035	926	6833	0	0	N
20140214Q050	1392542803	20 792 610	146 554	84 003	231 764	273 265	10 624	2 402 742	1034	13 433	0	0	N
20140214Q051	1392545765	20 858 560	144 350	84 592	231 406	274 077	10 247	2 272 470	970	12 047	0	0	N
20140214Q052	1392548727	20 591 820	142 524	82 357	228 006	270 044	10 129	2 271 706	754	12 122	0	0	N
20140214Q053	1392551690	15 139 870	68 661	32 748	76 279	189 414	3617	730 467	946	3907	0	0	N
20140214Q054	1392554652	20 471 850	139 666	78 910	216 270	268 234	9408	2 115 064	750	4437	0	0	N
20140220Q001	1392912302	13 425 480	46 058	54 563	58 965	168 656	−36	6489	2581	918	0	0	N
20140220Q002	1392915266	22 019 010	88 709	41 295	75 599	271 102	3690	677 769	1597	2547	0	0	N
20140220Q003	1392918232	22 982 470	106 662	51 750	106 264	283 769	5360	1 020 913	1774	7659	0	0	N
20140220Q004	1392921199	24 494 200	98 782	57 158	125 846	303 712	5740	1 191 026	1512	10 967	0	0	N
20140220Q005	1392924164	24 643 070	105 465	62 840	133 548	307 063	6320	1 250 952	1162	9094	0	0	N
20140220Q006	1392927130	24 592 720	124 784	60 971	136 454	306 178	6565	1 307 965	1166	10 206	0	0	N
20140220Q007	1392930096	24 495 050	121 991	63 141	138 674	305 186	6789	1 359 685	1251	10 681	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140220Q008	1392933062	24 607 900	122 520	62 352	140 517	308 368	6685	1 391 539	1262	8870	0	0	N
20140220Q009	1392936028	24 645 450	124 430	63 420	142 604	309 113	6823	1 381 800	1398	13 743	0	0	N
20140220Q010	1392938995	24 567 480	126 255	60 285	141 946	307 859	6918	1 408 500	1463	8003	0	0	N
20140220Q011	1392941960	24 497 900	104 726	67 003	144 498	308 071	6907	1 415 437	1239	8489	0	0	N
20140220Q012	1392944926	24 617 830	104 848	67 440	146 741	308 447	7184	1 449 332	955	13 229	0	0	N
20140220Q013	1392947893	24 585 000	126 093	63 516	148 338	308 841	7417	1 527 008	1110	10 960	0	0	N
20140220Q014	1392950859	24 512 410	124 380	64 525	150 436	307 566	7292	1 538 759	916	13 462	0	0	N
20140220Q015	1392953825	24 416 270	126 174	64 340	151 193	307 790	7259	1 533 848	1239	13 865	0	0	N
20140220Q016	1392956791	24 465 310	126 525	64 478	152 616	308 434	7203	1 499 066	1040	13 859	0	0	N
20140220Q017	1392959757	24 540 940	127 634	64 391	155 136	309 148	7275	1 538 371	833	12 927	0	0	N
20140220Q018	1392962723	24 537 440	126 856	65 800	155 978	308 815	7418	1 525 711	1232	12 875	0	0	N
20140220Q019	1392965689	24 571 440	129 042	65 149	157 387	310 649	7356	1 544 585	971	16 866	0	0	N
20140220Q020	1392968656	24 460 110	131 060	66 140	158 469	309 467	7516	1 553 613	1092	16 279	0	0	N
20140220Q021	1392971621	24 500 860	130 422	66 057	160 953	310 017	7627	1 600 625	855	12 976	0	0	N
20140220Q022	1392974588	24 477 560	129 558	66 133	160 661	310 364	7472	1 589 504	906	13 236	0	0	N
20140220Q023	1392977555	24 562 730	134 382	65 973	162 414	310 330	7545	1 581 114	851	14 202	0	0	N
20140220Q024	1392980523	24 575 820	131 584	66 229	161 062	333 147	0	0	0	0	0	0	N
20140220Q027	1393239341	23 776 240	115 560	69 751	168 161	299 945	6505	1 499 077	827	36 528	0	0	N
20140220Q028	1393242305	24 068 640	122 406	70 785	181 556	305 370	7311	1 650 176	924	33 777	0	0	N
20140220Q029	1393245269	24 111 880	125 583	74 811	191 720	307 496	7690	1 759 434	855	48 929	0	0	N
20140220Q030	1393248233	24 158 860	129 299	77 115	197 494	307 459	8154	1 851 175	1135	38 267	0	0	N
20140220Q031	1393251197	24 235 070	128 332	76 089	198 676	310 566	8461	1 874 671	927	28 843	0	0	N
20140220Q032	1393254163	24 232 840	129 322	79 638	202 847	309 935	8910	2 074 404	1019	27 482	0	0	N
20140220Q033	1393257129	11 281 080	46 218	22 858	50 374	141 059	2466	525 038	501	13 164	0	0	N
20140220Q034	1393260095	19 793 320	106 338	63 118	156 528	252 169	6875	1 551 401	684	13 475	0	0	N
20140220Q035	1393263060	20 530 910	113 711	66 748	167 888	262 658	7395	1 699 910	816	16 777	0	0	N
20140220Q036	1393266024	21 901 670	118 377	68 035	176 293	279 667	7468	1 681 002	688	13 061	0	0	N
20140220Q037	1393268985	23 989 720	134 529	74 928	200 125	308 009	8362	1 921 408	825	15 107	0	0	N
20140220Q038	1393271949	24 140 820	131 605	79 253	204 004	309 657	8584	1 962 301	821	13 625	0	0	N
20140220Q039	1393274914	24 043 690	134 018	78 284	204 142	308 672	8495	1 909 085	578	13 319	0	0	N
20140220Q040	1393277875	24 061 850	130 035	79 892	205 807	308 490	8787	1 951 971	957	14 478	0	0	N
20140220Q041	1393280838	24 119 500	133 244	78 947	206 224	308 554	8678	1 985 411	670	16 417	0	0	N
20140220Q042	1393283800	24 012 170	132 426	79 162	206 392	306 922	9052	2 045 029	684	16 197	0	0	N
20140220Q043	1393286762	24 023 000	132 694	79 528	206 861	307 785	8592	1 931 403	850	18 905	0	0	N
20140220Q044	1393289726	23 975 150	131 846	80 368	207 521	307 109	8361	1 945 428	702	18 718	0	0	N
20140220Q045	1393292688	23 974 380	131 562	81 666	208 253	308 422	8574	1 930 250	796	17 595	0	0	N
20140220Q046	1393295650	24 051 310	132 726	80 852	208 212	309 804	8863	2 098 710	641	14 700	0	0	N
20140220Q047	1393298612	23 966 020	132 831	80 561	207 766	309 383	8949	2 046 009	1054	13 631	0	0	N
20140220Q048	1393301574	24 082 740	133 984	78 808	208 770	311 216	8381	1 928 737	951	14 142	0	0	N
20140220Q049	1393304536	23 932 710	132 739	79 935	208 508	308 974	8710	1 973 945	647	11 401	0	0	N
20140220Q050	1393307500	23 999 240	133 517	81 356	209 911	308 991	9211	2 071 707	481	14 872	0	0	N
20140220Q051	1393310462	24 038 000	133 950	80 619	209 408	308 984	9028	2 011 955	517	14 068	0	0	N
20140220Q052	1393313427	24 015 230	131 259	82 292	209 732	308 907	8796	1 948 096	460	16 674	0	0	N
20140220Q053	1393316391	24 037 170	131 288	82 206	210 295	309 917	8592	1 941 094	654	13 830	0	0	N
20140220Q054	1393319342	26 324 860	72 447	14 802	15 818	312 321	-79	13 644	258	1505	0	0	V
20140220Q055	1393322282	25 931 350	68 490	12 016	9906	308 458	-2	2829	87	1179	0	0	V
20140220Q056	1393325243	26 492 890	66 183	14 796	12 091	314 919	-265	2310	187	-1824	0	0	V
20140220Q057	1393328207	23 845 100	132 489	79 878	207 690	308 198	8446	1 933 101	1000	12 402	0	0	N
20140220Q058	1393331172	23 900 180	134 752	78 385	208 506	309 489	8528	1 948 411	819	14 794	0	0	N
20140220Q059	1393334137	23 852 580	131 171	79 772	210 002	308 049	8658	1 971 627	910	19 213	0	0	N
20140220Q060	1393337103	24 040 780	132 137	81 641	211 115	310 797	9335	2 119 323	419	13 345	0	0	N
20140220Q061	1393340070	24 055 670	131 803	81 693	211 279	311 576	9123	2 103 556	554	17 039	0	0	N
20140220Q062	1393343035	23 973 030	133 309	81 080	211 802	310 802	9246	2 137 364	721	18 816	0	0	N
20140220Q063	1393346001	23 969 700	133 142	81 951	213 232	311 136	8756	1 997 947	778	14 423	0	0	N
20140220Q064	1393348967	23 806 490	131 101	80 931	211 632	308 836	8563	1 949 139	848	14 828	0	0	N
20140220Q065	1393351931	23 754 050	130 144	80 443	209 562	308 203	8488	1 933 941	613	15 813	0	0	N
20140220Q066	1393354897	24 096 840	134 009	82 409	213 477	311 201	9021	1 987 070	743	11 957	0	0	N
20140220Q067	1393357862	23 994 780	134 508	82 702	212 572	310 903	8686	1 960 775	733	13 173	0	0	N
20140220Q068	1393360823	23 881 860	132 799	80 935	211 688	309 069	9159	2 074 377	621	19 310	0	0	N
20140220Q069	1393363787	24 014 590	132 528	81 626	212 669	310 634	8843	1 978 286	463	17 319	0	0	N
20140220Q070	1393366751	23 821 150	132 752	81 578	211 311	307 967	8637	1 947 324	506	12 237	0	0	N
20140220Q071	1393369716	23 892 440	132 128	80 118	210 971	309 919	8759	2 005 428	848	16 236	0	0	N
20140220Q072	1393372680	23 868 670	135 242	80 931	211 949	309 420	8937	2 027 935	664	16 087	0	0	N
20140220Q073	1393375643	23 847 180	134 060	80 513	210 990	308 779	8619	1 942 516	804	11 572	0	0	N
20140220Q074	1393378609	23 946 150	132 351	81 163	211 911	309 936	9039	2 086 794	719	15 234	0	0	N
20140220Q075	1393381569	23 957 630	132 416	81 000	212 107	310 635	9091	2 112 394	792	16 791	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140220Q076	1393384532	23 691 910	131 797	80 902	209 679	306 144	8658	1914 585	582	14 517	0	0	N
20140220Q077	1393387496	59 498 300	88 698	106 510	218 813	733 724	7481	1 691 173	759	10 665	0	0	N
20140220Q078	1393390460	23 902 110	134 673	84 817	223 650	312 394	9408	2 177 435	674	17 787	0	0	N
20140220Q079	1393393424	23 880 500	135 154	83 130	218 475	311 727	8759	1 983 932	837	18 332	0	0	N
20140220Q080	1393396389	23 821 370	135 988	82 650	218 663	310 812	9225	2 117 610	693	13 941	0	0	N
20140220Q081	1393399350	23 752 700	132 907	81 644	216 293	310 222	8949	2 046 638	656	13 002	0	0	N
20140220Q082	1393402314	23 790 760	134 872	81 507	216 883	310 687	9031	2 076 707	761	15 743	0	0	N
20140220Q083	1393405278	23 841 450	133 748	82 676	216 987	310 456	9171	2 129 162	819	16 842	0	0	N
20140220Q084	1393408245	24 093 980	134 511	84 167	218 907	313 979	9124	2 113 053	792	18 003	0	0	N
20140220Q085	1393411209	10 359 540	91 988	65 523	181 080	147 084	7820	1 761 466	842	17 669	0	0	N
20140220Q086	1393414173	505 778	5608	6494	12 827	11 282	1146	233 689	520	8725	0	0	N
20140220Q089	1393423067	16 806 230	77 530	43 130	101 224	220 399	4163	952 026	274	2826	0	0	N
20140220Q090	1393426031	21 444 720	115 738	69 221	177 642	275 991	7031	1 612 496	349	5367	0	0	N
20140220Q091	1393428996	20 565 800	112 607	69 039	174 798	265 611	7187	1 602 302	402	6612	0	0	N
20140220Q092	1393431959	19 862 680	112 118	66 835	173 598	257 655	7591	1 716 932	866	6907	0	0	N
20140220Q093	1393434923	23 800 210	128 549	80 472	206 147	306 629	8611	1 962 720	530	9649	0	0	N
20140220Q094	1393437883	24 123 520	135 027	82 663	216 286	310 592	9022	2 045 134	547	14 221	0	0	N
20140220Q095	1393440846	24 221 500	132 970	83 184	217 756	313 095	9052	2 056 173	620	15 869	0	0	N
20140220Q096	1393443807	24 113 920	133 414	83 023	216 716	311 032	8803	1 958 550	501	13 352	0	0	N
20140220Q097	1393446767	24 170 760	135 393	82 032	217 757	311 770	9031	2 068 209	451	16 084	0	0	N
20140220Q098	1393449728	24 161 520	132 514	83 668	216 638	312 348	8544	1 953 924	751	16 861	0	0	N
20140220Q099	1393452688	24 140 670	133 841	83 078	216 994	313 364	8836	2 027 518	714	18 277	0	0	N
20140220Q100	1393455647	24 185 680	132 826	84 228	217 076	313 132	8742	1 998 692	722	15 626	0	0	N
20140220Q101	1393458608	24 226 910	133 779	82 467	217 792	314 615	8967	2 062 804	595	13 400	0	0	N
20140220Q102	1393461567	24 169 420	133 728	81 927	216 943	313 817	9250	2 090 871	628	15 320	0	0	N
20140220Q103	1393464526	24 179 420	133 709	81 951	216 871	314 640	9096	2 066 781	642	13 778	0	0	N
20140220Q104	1393467486	24 089 340	132 347	83 265	216 623	312 030	8690	1 954 280	574	12 322	0	0	N
20140220Q105	1393470446	24 167 870	131 200	84 525	217 569	312 810	9111	2 112 064	624	14 782	0	0	N
20140220Q106	1393473403	24 193 210	132 374	82 269	215 910	313 777	8738	1 980 055	557	15 657	0	0	N
20140220Q107	1393476364	24 320 290	134 767	83 556	218 630	315 000	8655	1 949 596	299	17 263	0	0	N
20140220Q108	1393479322	23 410 530	129 951	83 080	213 679	303 567	8759	2 062 106	694	20 692	0	0	N
20140220Q109	1393482282	24 171 010	133 184	82 120	216 099	314 669	8549	1 954 217	637	17 787	0	0	N
20140220Q110	1393485240	24 161 600	130 895	83 502	216 502	314 261	8559	1 985 897	664	15 777	0	0	N
20140220Q111	1393488202	24 315 260	135 354	81 987	217 865	316 508	8688	1 991 504	736	13 471	0	0	N
20140220Q112	1393491163	27 344 990	73 376	14 666	14 596	325 185	-67	5913	-23	-309	0	0	V
20140220Q113	1393494126	27 015 770	71 656	14 444	14 054	321 744	151	1008	89	1168	0	0	V
20140220Q114	1393497090	27 018 230	71 364	14 515	13 852	322 841	-50	1330	10	1720	0	0	V
20140220Q115	1393500054	24 200 800	133 721	84 444	217 446	315 087	9101	2 115 509	580	14 666	0	0	N
20140220Q116	1393503017	24 340 630	130 827	84 086	217 476	317 230	8556	1 969 772	574	14 564	0	0	N
20140303Q001	1393866279	2 395 614	7475	3787	3800	32 854	-21	11 529	1121	14 370	0	0	N
20140303Q002	1393869245	13 888 720	48 377	19 939	32 292	177 395	1598	281 825	974	5623	0	0	N
20140303Q003	1393872213	18 534 940	85 386	39 281	75 767	234 779	4170	729 234	1006	1212	0	0	N
20140303Q004	1393875179	20 064 580	100 961	46 368	94 492	253 215	4936	913 327	521	7135	0	0	N
20140303Q005	1393878146	19 741 600	97 264	48 724	99 829	247 975	5098	958 124	612	6542	0	0	N
20140303Q006	1393881112	30 017 640	146 728	70 150	146 978	374 604	6506	1 258 909	402	7900	0	0	N
20140303Q007	1393884078	19 649 430	102 800	49 796	103 125	246 580	5201	981 247	463	9929	0	0	N
20140303Q008	1393887045	14 469 300	83 577	45 993	100 241	185 985	5430	992 800	323	8375	0	0	N
20140303Q009	1393890010	19 899 230	99 558	50 005	104 546	252 327	5382	1 016 322	598	12 176	0	0	N
20140303Q010	1393892974	25 616 610	127 812	63 616	130 233	322 711	6337	1 220 245	702	11 240	0	0	N
20140303Q011	1393895938	19 951 440	102 479	51 467	107 305	251 659	5565	1 059 943	564	9607	0	0	N
20140303Q012	1393898904	19 555 850	99 570	50 985	104 717	248 186	5493	1 078 582	353	3924	0	0	N
20140303Q013	1393901871	19 887 690	100 331	50 168	106 047	250 838	5592	1 058 329	863	9418	0	0	N
20140303Q014	1393904836	19 946 520	98 673	51 523	109 032	251 949	5528	1 083 037	462	5689	0	0	N
20140303Q015	1393907800	19 781 770	104 945	50 297	107 766	248 834	5578	1 083 102	324	11 479	0	0	N
20140303Q016	1393910766	19 958 500	95 319	52 122	109 132	251 172	5628	1 092 047	377	7607	0	0	N
20140303Q017	1393913732	20 024 250	101 407	51 665	110 726	253 395	5615	1 098 413	526	9299	0	0	N
20140303Q018	1393916696	23 035 180	165 284	99 400	238 941	302 833	9064	1 989 754	1185	30 059	0	0	N
20140303Q019	1393919663	19 842 000	108 654	57 931	130 486	254 226	6360	1 275 917	467	12 700	0	0	N
20140303Q020	1393922628	19 783 700	110 064	57 986	133 103	252 840	6276	1 284 223	261	10 539	0	0	N
20140303Q021	1393925594	19 914 760	111 557	60 522	136 043	256 094	6463	1 301 224	521	11 369	0	0	N
20140303Q022	1393928563	20 891 970	125 569	69 380	167 697	270 960	7365	1 562 019	679	20 566	0	0	N
20140303Q023	1393931530	19 815 610	116 892	62 638	148 728	252 964	6808	1 399 659	393	14 794	0	0	N
20140303Q024	1393934496	19 084 240	112 131	57 644	139 705	245 890	6564	1 376 414	175	13 856	0	0	N
20140303Q025	1393938205	21 142 280	76 137	14 543	9882	252 739	-27	2914	-165	499	0	0	V
20140303Q026	1393945624	21 389 090	77 060	14 513	9724	255 115	90	601	313	206	0	0	V
20140303Q027	1393941915	20 413 220	69 809	13 733	8978	246 085	195	1861	-34	1805	0	0	V



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140303Q028	1393949333	20612 180	69 390	14 290	9635	246 226	101	584	−237	3337	0	0	V
20140303Q029	1393949333	18 962 700	110 730	57 492	143 198	243 954	7063	1 466 346	339	13 881	0	0	N
20140303Q030	1393952300	18 578 930	106 632	57 209	140 043	240 860	6882	1 406 016	547	13 029	0	0	N
20140303Q031	1393955265	18 690 630	106 855	56 849	139 365	243 479	6992	1 485 431	528	13 408	0	0	N
20140303Q032	1393958232	18 626 650	108 554	57 436	141 127	241 963	6628	1 384 550	543	14 868	0	0	N
20140303Q033	1393961196	18 793 680	106 294	58 133	141 326	242 394	6718	1 381 772	529	13 645	0	0	N
20140303Q034	1393964160	18 908 570	110 414	59 113	143 598	244 348	6699	1 422 757	218	11 637	0	0	N
20140303Q035	1393967123	18 620 780	108 835	57 403	140 222	239 478	6546	1 369 205	432	12 436	0	0	N
20140303Q036	1393970088	18 589 880	108 504	56 973	139 882	239 112	6652	1 370 873	145	12 007	0	0	N
20140303Q037	1393973049	18 381 150	105 356	57 113	139 567	236 208	7008	1 486 584	424	14 852	0	0	N
20140303Q038	1393976014	15 053 020	69 403	38 187	80 583	190 401	4265	837 325	67	9352	0	0	N
20140303Q039	1393978978	18 224 860	106 008	54 587	133 228	235 508	6276	1 286 107	408	12 063	0	0	N
20140303Q040	1393981939	18 115 080	106 128	55 601	136 710	235 218	6385	1 332 971	256	13 628	0	0	N
20140303Q041	1393984901	18 083 790	106 864	54 760	136 228	234 829	6287	1 315 260	705	11 791	0	0	N
20140303Q042	1393987865	18 616 270	109 955	55 674	139 527	242 309	6354	1 399 377	679	9971	0	0	N
20140303Q043	1393990825	18 116 980	105 048	54 218	134 066	235 580	6255	1 309 449	430	11 438	0	0	N
20140303Q044	1393993788	25 878 360	136 346	65 179	153 355	329 517	6844	1 444 768	535	7889	0	0	N
20140303Q045	1393996750	18 315 780	101 726	55 240	134 394	236 061	6226	1 316 256	621	8767	0	0	N
20140303Q046	1393999713	18 110 010	103 582	54 021	132 501	233 102	6245	1 282 338	436	10 005	0	0	N
20140303Q047	1394002674	17 888 210	99 804	53 317	129 256	230 456	6283	1 299 144	−124	12 465	0	0	N
20140303Q048	1394005637	18 229 410	104 085	54 359	133 651	234 219	6427	1 320 622	329	8899	0	0	N
20140303Q049	1394008599	19 061 020	110 584	57 729	141 150	248 366	6658	1 387 943	538	9900	0	0	N
20140303Q050	1394011562	19 038 750	109 152	57 067	140 620	244 515	6745	1 437 630	88	10 609	0	0	N
20140303Q051	1394014526	18 639 390	106 698	55 339	137 009	239 707	6413	1 361 986	444	12 258	0	0	N
20140303Q052	1394017492	17 718 320	101 509	52 192	130 872	231 024	6131	1 292 809	245	10 253	0	0	N
20140303Q053	1394020456	18 520 410	106 756	54 692	136 158	238 458	6372	1 328 007	492	13 086	0	0	N
20140303Q054	1394023421	17 679 850	100 255	52 957	129 526	230 297	5882	1 275 674	325	9100	0	0	N
20140303Q055	1394026385	4 505 579	34 722	25 390	64 075	68 023	3906	763 557	340	8580	0	0	N
20140303Q056	1394029349	18 619 810	63 326	39 513	84 091	232 887	5437	843 366	226	5610	0	0	N
20140303Q057	1394032314	18 894 520	68 126	42 853	92 872	238 705	5924	904 837	209	2875	0	0	N
20140303Q058	1394035277	19 070 830	70 634	41 884	94 481	241 545	5924	925 407	352	8248	0	0	N
20140303Q059	1394038241	18 718 860	67 164	41 272	92 699	234 406	5927	914 493	152	5504	0	0	N
20140303Q060	1394041203	4 916 779	23 794	23 133	55 958	70 201	3905	609 284	−45	5919	0	0	N
20140303Q061	1394044165	15 269 600	52 857	31 446	66 626	190 520	4505	694 216	177	4315	0	0	N
20140303Q062	1394047127	16 753 170	58 880	36 615	80 482	208 627	5326	800 374	274	4607	0	0	N
20140303Q063	1394050088	17 011 660	94 489	49 013	121 266	217 670	5703	1 161 440	476	11 230	0	0	N
20140303Q064	1394053047	21 336 710	120 540	61 200	150 152	272 673	6574	1 391 107	269	12 414	0	0	N
20140303Q065	1394056007	19 073 590	110 460	56 299	140 609	245 203	6272	1 351 601	155	14 097	0	0	N
20140303Q066	1394058967	18 842 810	106 869	55 554	138 375	243 335	6279	1 353 064	623	10 254	0	0	N
20140303Q067	1394061925	18 541 280	106 301	54 734	136 044	239 415	6234	1 319 259	540	8446	0	0	N
20140303Q068	1394064884	19 149 850	110 386	55 700	140 294	248 809	6394	1 368 033	671	13 295	0	0	N
20140303Q069	1394067842	18 992 040	253 165	99 083	268 022	254 460	6800	1 921 480	854	16 881	0	0	N
20140303Q070	1394070800	18 569 800	257 012	98 571	268 999	250 254	6981	1 973 303	809	15 835	0	0	N
20140303Q071	1394073758	18 765 800	259 612	100 121	271 531	251 774	6838	1 962 424	737	17 505	0	0	N
20140303Q072	1394076716	18 887 850	258 484	99 168	270 094	251 518	6872	1 917 746	678	17 172	0	0	N
20140303Q073	1394079675	18 467 990	239 412	98 809	261 987	248 124	6727	1 930 983	550	13 017	0	0	N
20140303Q074	1394082632	18 826 030	256 229	97 055	268 790	251 018	7106	2 036 454	457	19 459	0	0	N
20140303Q075	1394085590	19 061 120	112 223	57 545	144 670	242 962	6093	1 374 473	45	14 613	0	0	N
20140303Q076	1394088548	1 456 167	18 084	15 081	34 498	25 836	2036	401 044	199	10 302	0	0	N
20140303Q077	1394091507	220 147	1539	5825	6480	8836	757	173 363	184	2608	0	0	N
20140303Q078	1394094464	86 457	4078	1872	2808	4171	321	95 206	222	3719	0	0	N
20140303Q079	1394097422	47 545	2045	37 152	2467	7082	−44	61 139	362	2704	0	0	N
20140303Q080	1394100382	13 310 510	77 256	42 160	105 924	174 641	4766	1 018 163	445	2882	0	0	N
20140303Q081	1394103342	14 834 290	82 933	44 833	111 762	192 084	5176	1 065 818	112	4799	0	0	N
20140303Q082	1394106302	17 501 690	96 051	50 691	127 024	224 625	5642	1 191 691	340	7229	0	0	N
20140303Q083	1394109262	17 985 500	104 785	53 913	138 379	231 187	6114	1 295 227	440	9311	0	0	N
20140303Q084	1394112222	17 471 350	101 062	53 750	138 373	226 058	6147	1 319 002	282	9541	0	0	N
20140303Q085	1394115183	18 026 860	103 976	53 622	137 610	232 072	6078	1 336 392	391	8837	0	0	N
20140303Q086	1394118142	18 698 110	108 038	57 369	146 048	240 014	6243	1 370 580	286	10 782	0	0	N
20140303Q087	1394121105	18 681 640	68 536	43 254	100 037	237 034	6109	1 017 666	376	9273	0	0	N
20140303Q088	1394124065	18 794 720	65 927	43 195	98 786	237 109	5956	961 675	277	7072	0	0	N
20140303Q089	1394127024	18 186 810	64 179	41 358	95 056	230 362	6001	955 888	53	5763	0	0	N
20140303Q090	1394129981	18 593 920	65 946	41 746	96 023	234 624	5943	930 422	23	1944	0	0	N
20140303Q091	1394132939	18 647 510	66 137	43 180	97 748	235 788	5762	940 825	462	8117	0	0	N
20140303Q092	1394135897	18 869 600	66 170	44 074	98 820	239 452	5927	956 454	561	4758	0	0	N
20140303Q093	1394138855	18 984 080	103 593	56 467	142 119	246 754	6360	1 336 154	231	4538	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140303Q094	1394141813	18781020	106089	57617	144054	244415	6415	1378471	787	5099	0	0	N
20140303Q095	1394144772	18424580	104395	56432	141710	238964	6297	1353301	213	5534	0	0	N
20140303Q096	1394147729	18565530	106487	57156	144345	239382	6370	1384907	257	10889	0	0	N
20140303Q097	1394150687	18062760	102253	53495	136842	232045	6082	1307919	293	9768	0	0	N
20140303Q098	1394153645	18723850	105169	56359	142616	242036	6434	1411298	478	14398	0	0	N
20140303Q099	1394156604	18389120	235137	94526	258646	245759	6651	1834966	228	12798	0	0	N
20140303Q100	1394159561	18642030	258133	100423	276410	249902	6829	1952854	579	16108	0	0	N
20140303Q101	1394162519	18442570	249532	106667	274335	247785	6802	1966267	491	17200	0	0	N
20140303Q102	1394165478	18621700	253910	100290	275220	249760	6908	2004196	265	18844	0	0	N
20140303Q103	1394168436	18415360	255344	97224	270852	245579	6564	1865915	700	18008	0	0	N
20140303Q104	1394171392	18319040	253572	98993	272511	245765	6599	1881162	513	18960	0	0	N
20140303Q105	1394174350	18508310	114831	58910	150074	240899	5888	1393287	277	12871	0	0	N
20140303Q106	1394177309	18290870	103609	54158	138754	238265	6135	1381010	269	6024	0	0	N
20140303Q107	1394180270	18208430	102162	55110	137157	237588	5880	1305059	624	12321	0	0	N
20140303Q108	1394183230	18359370	101888	54286	136414	238382	5923	1308287	560	7830	0	0	N
20140303Q109	1394186190	18519510	104592	54994	139363	237694	6147	1354138	451	12956	0	0	N
20140303Q110	1394189151	18609390	103061	56031	140355	241077	6131	1331833	375	9454	0	0	N
20140303Q111	1394192114	18438430	69085	44277	100564	235043	5632	980770	382	6552	0	0	N
20140303Q112	1394195074	18765020	64824	43071	96274	238351	5858	931189	228	6340	0	0	N
20140303Q113	1394198036	19001480	65559	41810	96065	240932	5731	931663	312	9705	0	0	N
20140303Q114	1394200997	19219960	67476	43590	98444	243610	5852	950352	300	8934	0	0	N
20140303Q115	1394203959	18942600	66345	42854	97209	240664	5699	923484	559	6883	0	0	N
20140303Q116	1394206920	150046	613	2051	1730	8147	24	5961	238	−1757	0	0	N
20140303Q117	1394209881	15502350	72456	38926	95485	201779	4683	951560	269	3446	0	0	N
20140303Q118	1394212844	13828470	75456	42516	105542	182266	4679	1008944	67	1767	0	0	N
20140303Q119	1394215802	16718670	92349	48257	121620	216221	5418	1148892	82	2406	0	0	N
20140303Q120	1394218762	17830860	101150	53746	137287	230540	6479	1413335	137	7530	0	0	N
20140303Q121	1394221720	19110900	106405	58177	146861	246217	6279	1386284	63	11618	0	0	N
20140303Q122	1394224681	19052550	108052	57215	146037	243632	6324	1361829	354	10793	0	0	N
20140303Q123	1394227639	17621280	168618	72825	197553	230912	6098	1547160	343	13944	0	0	N
20140303Q124	1394230597	17355040	231311	94426	254699	230706	6408	1799586	706	17795	0	0	N
20140303Q125	1394233555	18968010	251534	99009	270545	253102	6611	1892380	811	20715	0	0	N
20140303Q126	1394236512	18670000	244978	97075	264200	249272	6289	1794639	491	16378	0	0	N
20140303Q127	1394239469	18678380	232596	104138	262228	249640	6819	1991761	713	15505	0	0	N
20140303Q128	1394242427	18826730	243343	93088	258695	250540	6087	1752281	579	10203	0	0	N
20140303Q129	1394245384	18750890	154498	69073	182029	243790	5996	1558849	279	15368	0	0	N
20140303Q130	1394248340	18842030	102957	54394	135845	242171	5654	1254580	642	7386	0	0	N
20140303Q131	1394251296	18973510	101075	54353	134885	241808	5742	1279897	268	11798	0	0	N
20140303Q132	1394254251	19022350	101784	53702	134480	242319	5822	1290337	405	9445	0	0	N
20140303Q133	1394257207	18841430	100660	51782	133239	240761	5664	1240542	497	4873	0	0	N
20140303Q134	1394260163	19225420	99969	54494	134865	244422	5962	1285582	89	9326	0	0	N
20140303Q135	1394263120	19110290	88099	49608	120236	241554	5831	1208673	458	8884	0	0	N
20140303Q136	1394266075	18924790	65086	40980	92260	235450	5575	889224	−11	7485	0	0	N
20140303Q137	1394269032	18975440	61704	41576	91748	235693	5545	867804	44	6914	0	0	N
20140303Q138	1394271988	18916700	64534	42187	93636	235288	5414	879882	116	9422	0	0	N
20140303Q139	1394274944	17997040	58958	40565	88653	226277	5254	841812	562	9810	0	0	N
20140303Q140	1394277902	18007990	59356	40318	87397	227003	5175	833989	598	6400	0	0	N
20140303Q141	1394280858	18097310	62207	40404	89118	228715	5139	854648	303	3467	0	0	N
20140303Q142	1394283816	18807380	97462	52215	130886	242971	5654	1206258	133	5400	0	0	N
20140303Q143	1394286774	18953690	99722	54298	134039	243658	5898	1248698	254	4045	0	0	N
20140303Q144	1394289730	18578870	97072	53835	131385	238820	5653	1209639	291	7767	0	0	N
20140303Q145	1394292688	18338800	96339	53132	130704	234945	5666	1223267	316	6955	0	0	N
20140303Q146	1394295644	20029030	55595	14584	9511	237680	204	4305	89	1401	0	0	N
20140303Q147	1394298600	18558760	54539	13109	8873	220389	18	2007	126	274	0	0	N
20140303Q148	1394301559	20796290	56804	14633	9869	246922	126	692	97	4477	0	0	N
20140303Q149	1394304515	14874420	120622	79965	218644	204922	9313	1993212	706	23519	0	0	N
20140303Q150	1394307471	12941680	103452	73690	197365	181262	8766	1852105	663	26281	0	0	N
20140303Q151	1394310426	12912390	102281	73048	195837	180613	9619	2051269	673	31878	0	0	N
20140303Q152	1394313383	12395500	95553	69019	183740	172647	8582	1767913	694	28155	0	0	N
20140303Q153	1394316341	12862680	99704	72488	192327	179062	9360	1963258	664	31588	0	0	N
20140303Q154	1394319298	12503380	96782	69093	184750	173934	8610	1819523	826	34184	0	0	N
20140303Q155	1394322254	14607750	89167	58521	150668	194411	7134	1516675	579	19403	0	0	N
20140303Q156	1394325209	18690520	99794	52591	133833	240946	5750	1259000	605	7147	0	0	N
20140303Q157	1394328165	18684280	96693	54259	133937	239067	5827	1249349	237	11059	0	0	N
20140303Q158	1394331121	18603770	96550	54242	133573	239756	5781	1248289	527	7218	0	0	N
20140303Q159	1394334078	18578490	96243	53535	132104	240039	5880	1256783	441	4181	0	0	N



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140303Q160	1394337033	17 559 730	90 333	50 517	123 836	223 936	5434	1 180 400	322	8202	0	0	N
20140303Q161	1394339989	17 987 550	91 133	49 698	123 659	229 016	5567	1 183 706	263	9734	0	0	N
20140303Q162	1394342945	19 985 100	77 566	36 620	78 330	248 217	3427	722 287	51	834	0	0	N
20140303Q163	1394345902	20 122 730	79 690	36 790	78 315	249 994	3384	718 207	327	−189	0	0	N
20140303Q164	1394348857	19 907 800	73 674	36 743	75 748	244 604	3323	705 727	7	996	0	0	N
20140303Q165	1394351814	20 073 250	78 627	37 332	78 596	247 601	3240	710 486	187	6732	0	0	N
20140303Q166	1394354772	20 874 890	74 316	29 419	57 341	255 062	2295	510 753	243	5280	0	0	N
20140303Q167	1394357728	20 935 390	72 857	29 198	56 660	257 079	2183	498 930	279	1653	0	0	N
20140303Q168	1394360686	20 955 320	71 049	29 483	56 153	258 063	2234	491 737	255	406	0	0	N
20140303Q169	1394363644	20 922 440	70 666	29 438	56 360	257 882	2269	491 737	48	−874	0	0	N
20140303Q170	1394366602	21 301 640	67 653	25 816	45 281	259 759	1666	378 062	307	−1747	0	0	N
20140303Q171	1394369560	21 235 570	70 065	25 363	45 473	259 775	1728	373 717	188	270	0	0	N
20140303Q172	1394372518	21 265 210	72 433	25 200	45 422	259 452	1756	372 516	274	2032	0	0	N
20140303Q173	1394375476	21 188 460	67 554	26 114	45 134	257 521	1650	371 055	392	1649	0	0	N
20140303Q174	1394378434	18 256 530	89 752	51 353	123 147	233 519	5149	1 085 275	272	6765	0	0	N
20140303Q175	1394381392	18 250 170	90 944	50 494	123 417	234 312	5374	1 103 850	175	10 431	0	0	N
20140303Q176	1394384350	18 123 030	89 179	50 632	121 910	232 266	5181	1 086 902	218	7657	0	0	N
20140303Q177	1394387307	18 551 890	93 190	51 022	125 820	237 745	5394	1 118 167	156	7441	0	0	N
20140303Q178	1394390264	18 656 330	109 660	60 743	155 015	241 478	5897	1 313 140	213	7456	0	0	N
20140303Q179	1394393223	17 823 940	104 486	57 236	147 727	231 655	5595	1 261 728	123	7960	0	0	N
20140303Q180	1394396180	17 098 580	101 895	56 309	145 364	221 454	5610	1 270 429	328	7046	0	0	N
20140303Q181	1394399138	15 483 630	88 651	49 680	124 164	200 146	4916	1 107 318	383	7018	0	0	N
20140303Q182	1394402095	18 602 010	138 474	73 201	199 274	243 218	6205	1 509 428	229	10 731	0	0	N
20140303Q183	1394405053	17 668 730	132 755	72 841	195 123	232 218	6068	1 503 316	273	12 101	0	0	N
20140303Q184	1394408008	17 387 850	128 763	69 813	187 997	227 718	5726	1 442 199	433	8825	0	0	N
20140303Q185	1394410967	15 651 380	114 989	61 110	165 572	206 960	5260	1 312 135	574	7515	0	0	N
20140303Q186	1394413925	17 718 410	82 411	48 956	120 759	228 368	5258	1 086 358	403	3744	0	0	N
20140303Q187	1394416881	18 570 250	83 153	50 839	123 640	237 502	5479	1 106 641	−7	3530	0	0	N
20140303Q188	1394419839	18 274 290	82 776	49 808	122 555	232 518	5424	1 101 743	84	5785	0	0	N
20140303Q189	1394422795	17 641 550	79 060	47 790	116 451	224 357	5335	1 057 026	−201	8067	0	0	N
20140303Q190	1394425753	17 380 690	72 064	47 661	117 083	220 072	5284	1 053 651	84	7322	0	0	N
20140303Q191	1394428711	15 422 650	62 472	42 655	103 348	195 790	4807	930 720	−128	10 348	0	0	N
20140303Q192	1394431667	15 461 510	62 955	43 277	104 778	196 847	4770	916 672	172	9115	0	0	N
20140303Q193	1394434625	16 075 170	64 586	44 583	105 906	206 076	4685	910 143	227	8863	0	0	N
20140303Q194	1394437584	15 282 540	71 642	41 825	100 067	196 786	4463	899 366	14	5030	0	0	N
20140303Q195	1394440542	16 262 330	78 188	44 115	106 581	210 261	4712	969 614	285	2850	0	0	N
20140303Q196	1394443499	16 890 930	82 257	45 429	110 370	218 054	4885	1 004 616	260	2762	0	0	N
20140303Q197	1394446460	14 427 850	73 044	42 914	103 148	187 650	4771	954 657	304	1423	0	0	N
20140303Q198	1394449422	18 576 290	91 231	51 475	122 919	239 219	5441	1 094 846	118	3899	0	0	N
20140303Q199	1394452384	18 759 780	91 070	52 793	125 987	240 016	5586	1 139 466	−50	4629	0	0	N
20140303Q200	1394455346	17 832 360	88 559	51 400	124 103	228 735	5669	1 139 577	−33	8385	0	0	N
20140303Q201	1394458309	18 477 860	90 731	51 931	123 717	235 305	5579	1 138 847	173	7232	0	0	N
20140303Q202	1394461272	18 988 700	51 848	14 534	9579	226 434	127	3650	−116	5336	0	0	V
20140303Q203	1394464235	20 782 650	54 718	15 610	10 052	248 849	14	1894	318	4846	0	0	V
20140303Q204	1394467198	20 538 870	51 478	15 639	9920	247 848	32	1526	303	1549	0	0	V
20140303Q205	1394470161	8 803 442	42 436	27 627	62 295	118 045	3256	640 150	295	6751	0	0	N
20140303Q206	1394473122	9 402 125	43 019	25 655	58 300	124 916	3043	614 547	227	3623	0	0	N
20140303Q207	1394476084	10 328 560	28 699	51 429	73 372	137 848	3660	738 465	283	2610	0	0	N
20140303Q208	1394479045	1 451 901	13 893	12 352	28 322	26 507	1878	354 544	145	168	0	0	N
20140303Q209	1394482005	27 166 330	191 001	117 732	293 120	353 612	7903	1 757 852	60	4840	0	0	N
20140303Q210	1394484965	12 137 660	60 227	34 759	84 649	156 775	4010	814 755	49	4951	0	0	N
20140303Q211	1394487923	12 895 700	65 173	37 413	92 091	167 610	4327	878 861	92	5535	0	0	N
20140303Q212	1394490883	13 177 330	66 113	37 702	93 413	170 278	4396	897 922	−10	5171	0	0	N
20140303Q213	1394493841	12 271 180	63 243	35 409	88 622	158 888	4129	849 480	128	7033	0	0	N
20140303Q214	1394496802	11 051 770	58 085	34 431	84 604	144 416	4071	819 511	246	8889	0	0	N
20140303Q215	1394499763	22 243 970	117 486	64 864	161 355	285 711	6613	1 395 585	370	8807	0	0	N
20140303Q216	1394502724	22 008 440	121 342	63 024	163 015	282 919	6641	1 447 346	229	11 980	0	0	N
20140303Q217	1394505681	23 095 640	119 669	64 187	163 017	297 212	6897	1 520 953	346	9701	0	0	N
20140303Q218	1394508641	23 226 350	124 305	64 929	163 917	299 115	7072	1 472 987	499	8740	0	0	N
20140303Q219	1394511599	21 495 810	117 126	65 166	163 582	278 617	7342	1 560 847	425	6361	0	0	N
20140303Q220	1394514559	18 922 140	97 694	54 013	133 677	243 359	6097	1 221 792	−18	6007	0	0	N
20140303Q221	1394517518	18 268 510	92 584	52 518	128 052	233 600	5956	1 167 498	317	7360	0	0	N
20140303Q222	1394520478	17 320 390	86 646	47 805	116 810	221 469	5683	1 085 980	−201	8037	0	0	N
20140303Q223	1394523437	17 681 810	88 297	49 762	121 010	225 347	5764	1 128 792	65	0	0	0	N
20140325Q002	1395768102	18 630 620	78 587	15 634	33 193	223 792	1830	300 105	851	−720	0	0	N
20140325Q003	1395771064	20 742 670	94 844	19 768	42 443	251 478	2807	444 121	537	−61	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140325Q004	1395774026	20391300	95932	21113	44575	248355	3194	469986	623	2049	0	0	N
20140325Q005	1395776988	20497340	96871	22370	46691	249960	3394	490755	289	109	0	0	N
20140325Q006	1395779952	20326300	97914	23118	49010	248003	3499	508151	92	3912	0	0	N
20140325Q007	1395782914	20496340	96921	25265	49019	249117	3715	525246	115	4848	0	0	N
20140325Q008	1395785877	20523700	98429	25232	49034	250080	3691	540287	-9	4871	0	0	N
20140325Q009	1395788838	20634360	97801	26876	51133	250612	3789	557150	112	481	0	0	N
20140325Q010	1395791800	20524140	99449	26613	52036	249990	3967	572923	-153	7259	0	0	N
20140325Q011	1395794763	20698020	99398	27938	53773	251978	3852	582861	408	3319	0	0	N
20140325Q012	1395797725	20578550	99332	28259	54404	251117	3974	594759	307	1942	0	0	N
20140325Q013	1395800687	20577900	98323	28663	54639	251421	4000	598940	690	2422	0	0	N
20140325Q014	1395803649	20755130	100688	27513	54731	254188	3880	602345	308	2531	0	0	N
20140325Q015	1395806611	20840020	101424	28508	56123	255239	4061	619080	330	2533	0	0	N
20140325Q016	1395809572	20709310	101423	28145	56101	253506	4123	617419	242	2762	0	0	N
20140325Q017	1395812535	20819160	102874	28199	57001	254441	4098	625775	109	3125	0	0	N
20140325Q018	1395815497	20873300	103178	28583	57452	254507	4372	632688	23	7967	0	0	N
20140325Q019	1395818459	20779370	102853	28106	57395	253624	4494	634840	-85	5310	0	0	N
20140325Q020	1395821421	20749900	102680	28167	56545	253376	4317	638647	-90	2258	0	0	N
20140325Q021	1395824383	20914410	104407	28300	57655	255265	4350	649844	14	4977	0	0	N
20140325Q022	1395827346	22203140	68785	8068	10590	262240	-116	87	137	2193	0	0	V
20140325Q023	1395830307	21947560	67121	7605	9995	260310	-197	-1001	73	-852	0	0	V
20140325Q024	1395833272	20700040	62493	7768	9533	244924	-58	-293	236	580	0	0	V
20140325Q025	1395836235	21519920	65077	8390	10392	253872	-93	-1112	-41	-1010	0	0	V
20140325Q026	1395839200	20752770	105096	27696	58416	255314	4293	653323	-1	4905	0	0	N
20140325Q027	1395842163	19931760	101135	25882	56443	245196	4249	623278	473	5829	0	0	N
20140325Q028	1395845128	20754440	107458	26692	60032	254993	4404	658836	148	2308	0	0	N
20140325Q029	1395848091	20683040	108865	24798	60527	255083	4203	656809	188	6317	0	0	N
20140325Q030	1395851055	20704780	110271	24692	62376	254455	4350	662376	366	4876	0	0	N
20140325Q031	1395854020	20681710	110495	24189	64177	255254	4293	663145	180	3332	0	0	N
20140325Q032	1395856983	20621910	109673	23343	63910	254525	4250	661191	347	6172	0	0	N
20140325Q033	1395859945	20485180	109282	23181	63263	253577	4297	655539	141	5351	0	0	N
20140325Q034	1395862908	20729300	111184	23331	89021	257162	4428	665067	174	5256	0	0	N
20140325Q035	1395865870	20642730	111179	22856	64890	255844	4290	661706	145	2801	0	0	N
20140325Q036	1395868833	20575490	110717	22920	87139	254262	4387	662161	87	5186	0	0	N
20140325Q037	1395871795	20497440	110639	22487	63003	253064	4202	659005	-31	5413	0	0	N
20140325Q038	1395874756	20622510	111067	22402	63987	254919	4440	670667	121	4339	0	0	N
20140325Q039	1395877719	20458020	110100	22007	63175	252356	4469	658224	110	910	0	0	N
20140325Q040	1395880679	20490360	111630	22009	63556	252594	4206	663177	-149	6472	0	0	N
20140325Q041	1395883641	20519160	112096	22208	61710	253456	4201	662292	274	6644	0	0	N
20140325Q042	1395886603	20454660	110995	22399	64396	253511	4186	663659	68	4882	0	0	N
20140325Q043	1395889566	20617710	111709	22244	87966	255288	4238	668663	154	3401	0	0	N
20140325Q044	1395892527	20655630	112944	21604	90579	256934	4264	671099	163	3093	0	0	N
20140325Q045	1395895489	20519700	111631	21672	88257	255100	4146	663684	159	4841	0	0	N
20140325Q046	1395898451	20611890	112152	21661	89254	255970	4353	666838	29	2157	0	0	N
20140325Q047	1395901413	20641770	112341	22286	63579	255736	4398	669484	-70	2944	0	0	N
20140325Q048	1395904376	20634840	111266	22401	92235	254605	4337	667124	-84	7719	0	0	N
20140325Q049	1395907338	20667420	111495	22729	65826	256044	4387	668656	96	351	0	0	N
20140325Q050	1395910301	20658500	112907	21850	88312	256766	4509	672414	32	3285	0	0	N
20140325Q051	1395913265	20753910	114546	22022	87594	256875	4511	679775	46	2722	0	0	N
20140325Q052	1395916232	19554830	106692	20002	81468	242831	3911	621250	208	3443	0	0	N
20140325Q053	1395919198	19871350	107719	19770	80321	246270	3967	623502	144	3672	0	0	N
20140325Q054	1395922164	20360110	110868	20651	85652	252447	4281	652992	58	3207	0	0	N
20140325Q055	1395925130	20398420	110702	20686	92805	252344	4152	659063	-10	8377	0	0	N
20140325Q056	1395928096	19898630	106869	19526	80806	245697	4204	622957	164	4820	0	0	N
20140325Q057	1395931064	19850710	110592	20948	92400	247396	4355	676663	50	5060	0	0	N
20140325Q058	1395934032	20353720	109796	20141	88992	252248	4514	651723	-114	948	0	0	N
20140325Q059	1395936998	20334950	111314	20133	86364	251296	4130	654434	255	1620	0	0	N
20140325Q060	1395939964	20582490	112268	20554	62063	256281	4286	665811	377	5651	0	0	N
20140325Q061	1395942930	20583280	113211	20409	90098	256090	4309	664308	115	5660	0	0	N
20140325Q062	1395945897	20544690	112857	20437	93885	255157	4328	666790	36	2200	0	0	N
20140325Q063	1395948860	20276290	111830	19986	85561	252090	4319	656729	94	3036	0	0	N
20140325Q064	1395951825	20309200	111158	19992	85835	252306	4421	656478	121	3126	0	0	N
20140325Q065	1395954791	20285210	110549	19955	83386	251965	4260	654301	277	1678	0	0	N
20140325Q066	1395957755	20215040	110825	19070	87134	251478	4231	651162	8	2781	0	0	N
20140325Q067	1395960718	20277500	110882	19545	82367	252335	4208	651098	422	447	0	0	N
20140325Q068	1395963683	20340980	111764	19851	87514	252786	4359	653465	261	7001	0	0	N
20140325Q069	1395966647	20423460	111522	20127	88629	253157	4372	653472	96	8314	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140325Q070	1395969608	20 408 670	109 260	22 381	63 945	252 609	4413	653 380	-69	7444	0	0	N
20140325Q071	1395972573	20 432 260	106 774	23 945	57 721	252 824	4277	654 241	119	6211	0	0	N
20140325Q072	1395975534	20 563 540	108 859	24 042	59 171	254 765	4210	657 894	44	1468	0	0	N
20140325Q073	1395978497	20 494 070	107 630	24 782	60 198	253 084	4244	655 714	218	3847	0	0	N
20140325Q074	1395981461	21 036 680	101 464	29 577	59 936	259 434	4427	669 469	163	2229	0	0	N
20140325Q075	1395984424	20 823 300	102 384	28 433	58 752	256 798	4374	663 801	169	2616	0	0	N
20140325Q076	1395987388	20 853 700	103 123	28 048	58 903	257 554	4406	663 567	-29	2679	0	0	N
20140325Q077	1395990351	20 902 890	103 946	28 111	59 203	257 996	4470	667 432	341	1506	0	0	N
20140325Q078	1395993313	20 840 100	103 683	28 576	59 848	257 407	4419	669 277	91	3762	0	0	N
20140325Q079	1395996277	20 844 070	103 716	28 691	59 914	256 386	4524	668 110	139	4160	0	0	N
20140325Q080	1395999244	20 843 120	101 844	27 848	58 457	256 258	4492	668 589	148	-945	0	0	N
20140325Q081	1396002210	20 923 510	103 383	28 526	59 604	257 736	4303	668 308	287	5937	0	0	N
20140325Q082	1396005176	20 961 970	103 397	28 814	59 781	258 409	4474	673 163	161	2731	0	0	N
20140325Q083	1396008141	20 861 540	103 092	28 035	59 272	257 898	4286	665 642	365	6181	0	0	N
20140325Q084	1396011107	20 626 540	102 126	28 043	58 248	254 901	4518	658 730	48	2237	0	0	N
20140325Q085	1396014073	20 713 900	101 036	28 305	58 226	254 540	4409	651 627	138	6490	0	0	N
20140325Q086	1396017041	16 499 860	115 199	43 458	93 063	210 937	6469	993 259	297	7757	0	0	N
20140325Q087	1396020006	17 807 770	132 663	49 942	110 332	229 095	8235	1 178 510	136	13 052	0	0	N
20140325Q088	1396022974	17 584 570	132 261	50 452	112 017	227 775	8119	1 182 201	326	15 274	0	0	N
20140325Q089	1396025940	17 557 840	134 240	50 996	113 602	227 773	8810	1 312 300	606	18 614	0	0	N
20140325Q090	1396028906	17 093 040	133 762	51 317	116 776	223 144	8877	1 344 470	465	23 277	0	0	N
20140325Q091	1396031870	17 346 170	135 051	52 878	119 281	226 787	9445	1 454 952	392	25 482	0	0	N
20140325Q092	1396034834	20 540 010	107 364	29 865	65 610	254 812	5114	744 370	190	12 641	0	0	N
20140325Q093	1396037798	20 540 310	104 975	28 341	60 905	253 247	4732	703 955	20	8532	0	0	N
20140325Q094	1396040762	20 649 810	105 530	27 900	60 628	254 735	4707	691 539	44	4936	0	0	N
20140325Q095	1396043726	20 771 450	105 877	27 778	60 688	255 898	4477	681 346	27	8272	0	0	N
20140325Q096	1396046688	20 850 650	106 608	28 036	60 351	257 118	4413	684 078	209	3215	0	0	N
20140325Q097	1396049651	20 494 960	104 442	27 380	58 763	252 992	4393	669 499	73	3507	0	0	N
20140325Q098	1396052614	22 046 530	89 312	17 627	36 276	267 488	2461	388 167	258	468	0	0	N
20140325Q099	1396055576	21 943 840	88 572	17 336	34 820	266 337	2405	371 162	128	-34	0	0	N
20140325Q100	1396058538	21 852 390	88 609	17 264	35 223	264 647	2306	358 444	235	2962	0	0	N
20140325Q101	1396061501	21 905 790	89 726	16 974	35 651	266 082	2367	353 439	293	2259	0	0	N
20140325Q102	1396064463	22 113 620	90 158	17 332	35 706	269 475	2298	355 205	370	1783	0	0	N
20140325Q103	1396067425	24 330 040	90 543	14 287	28 252	287 407	1546	250 003	373	1095	0	0	N
20140325Q104	1396070387	25 019 300	91 834	14 622	28 345	296 260	1588	248 623	49	-1262	0	0	N
20140325Q105	1396073349	22 359 310	83 654	14 289	27 933	265 714	1549	245 611	-47	1201	0	0	N
20140325Q106	1396076311	24 919 960	88 094	13 317	24 620	294 860	1310	202 702	-186	1897	0	0	N
20140325Q107	1396079273	25 383 810	88 495	12 676	23 385	301 019	1065	183 739	26	-1733	0	0	N
20140325Q108	1396082235	24 497 000	85 089	12 518	23 002	290 159	1240	181 798	67	-2261	0	0	N
20140325Q109	1396085197	21 378 690	75 707	12 398	22 444	255 357	1133	181 347	240	-369	0	0	N
20140325Q110	1396088160	20 130 270	99 274	24 870	52 944	249 406	3478	533 760	215	4323	0	0	N
20140325Q111	1396091123	20 549 930	103 795	26 130	56 987	254 412	4115	600 255	-75	6917	0	0	N
20140325Q112	1396094085	20 571 970	102 944	26 934	57 733	254 890	4130	610 230	69	7111	0	0	N
20140325Q113	1396097050	20 731 590	105 122	27 301	58 973	257 254	4318	627 132	231	2224	0	0	N
20140325Q114	1396100013	20 386 820	103 184	27 087	57 989	252 788	4257	619 089	-23	5815	0	0	N
20140325Q115	1396102978	20 393 990	103 480	27 036	58 598	252 956	3977	619 999	149	3773	0	0	N
20140325Q116	1396105942	20 469 420	104 697	26 807	58 307	254 099	4111	626 392	122	3281	0	0	N
20140325Q117	1396108906	20 367 810	100 859	25 480	54 787	253 141	3773	581 831	183	-298	0	0	N
20140325Q118	1396111871	20 708 020	104 894	26 827	58 375	258 401	4171	632 525	385	2330	0	0	N
20140325Q119	1396114835	20 611 800	104 602	26 953	59 430	257 082	4172	632 459	289	4278	0	0	N
20140325Q120	1396117796	20 637 060	104 350	27 128	58 751	257 046	4342	633 541	-12	919	0	0	N
20140325Q121	1396120758	20 827 790	106 135	26 911	58 791	257 957	4383	640 295	-205	2965	0	0	N
20140325Q122	1396123720	20 987 890	113 827	29 044	65 160	260 400	4743	704 731	94	4573	0	0	N
20140325Q123	1396126682	20 911 040	112 905	29 292	65 997	259 301	4633	709 529	-100	3475	0	0	N
20140325Q124	1396129644	20 943 130	114 183	28 713	65 702	258 622	4605	713 127	-76	342	0	0	N
20140325Q125	1396132606	20 836 080	113 264	29 033	65 332	256 894	4473	707 670	-15	4403	0	0	N
20140325Q126	1396135568	20 771 340	114 377	28 438	65 482	256 510	4406	705 320	357	6343	0	0	N
20140325Q127	1396138530	21 220 540	146 991	51 097	102 046	270 672	5502	975 367	110	6963	0	0	N
20140325Q128	1396141493	20 976 540	143 921	51 933	100 860	266 663	5276	957 672	119	6079	0	0	N
20140325Q129	1396144454	20 933 850	145 258	51 257	100 941	266 023	5286	947 586	392	5989	0	0	N
20140325Q130	1396147417	20 800 560	131 975	47 727	91 385	263 592	4996	868 531	319	8523	0	0	N
20140325Q131	1396150378	21 042 550	131 148	46 269	87 658	266 382	5018	844 965	-106	5587	0	0	N
20140325Q132	1396153341	21 029 980	130 975	46 498	87 845	265 304	4967	845 559	501	6636	0	0	N
20140325Q133	1396156302	20 717 180	128 429	46 019	86 296	261 954	4934	831 061	273	4079	0	0	N
20140325Q134	1396159264	20 785 820	127 139	45 837	85 898	264 069	4905	832 379	412	2873	0	0	N
20140325Q135	1396162227	20 566 050	118 920	41 289	76 999	260 306	4722	761 572	473	3541	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140325Q136	1396165189	20693730	118145	42130	75625	260941	4779	748175	563	1463	0	0	N
20140325Q137	1396168150	20800900	122549	40932	76517	262559	4875	755509	-24	2341	0	0	N
20140325Q138	1396171112	20891910	120711	41746	76851	262178	4777	762399	65	4367	0	0	N
20140325Q139	1396174077	20773040	117303	42070	76187	260138	4784	755734	-463	5186	0	0	N
20140325Q140	1396177039	20861770	104392	37290	64499	258072	4618	657856	-326	4251	0	0	N
20140325Q141	1396180004	20979590	102238	37338	63157	260934	4579	643853	-68	6946	0	0	N
20140325Q142	1396182967	21122300	103604	37432	64132	262814	4531	647831	533	7527	0	0	N
20140325Q143	1396185932	21203670	100922	40192	64334	265799	4562	653427	72	7098	0	0	N
20140325Q144	1396188895	21226490	103553	37230	64499	265508	4634	656646	300	5067	0	0	N
20140325Q145	1396191861	21300950	93571	38504	65420	266007	4938	677993	565	2658	0	0	N
20140325Q146	1396194825	21176060	91510	37546	64391	264826	4848	652271	616	4212	0	0	N
20140325Q147	1396197789	21230240	91293	37839	64247	265561	4708	641026	252	1449	0	0	N
20140325Q148	1396200754	21133040	93133	37141	64332	262652	4795	630858	-369	2454	0	0	N
20140325Q149	1396203716	21101430	92900	36978	64220	264123	4702	627323	291	2861	0	0	N
20140325Q150	1396206678	21132290	97305	36906	63697	264579	4651	633920	294	2223	0	0	N
20140325Q151	1396209640	21310610	96830	36514	64329	266200	4733	641569	-122	1034	0	0	N
20140325Q152	1396212602	21416090	94077	38769	65115	267331	4779	647804	350	487	0	0	N
20140325Q153	1396215563	21262160	95341	38631	65190	266111	4749	644932	346	2436	0	0	N
20140325Q154	1396218526	21105820	93910	37665	64357	263781	4661	641548	-94	4725	0	0	N
20140325Q155	1396221488	20868310	94958	38317	63544	259826	4556	635816	-185	4419	0	0	N
20140325Q156	1396224451	20968990	95331	38356	63935	260816	4556	643009	-284	2508	0	0	N
20140325Q157	1396227414	21148120	97866	37937	64699	263416	4657	651244	250	7410	0	0	N
20140325Q158	1396230377	21116720	98708	37883	64582	263611	4691	649879	206	5247	0	0	N
20140325Q159	1396233338	20763420	97172	36793	62868	259106	4518	626670	239	4234	0	0	N
20140325Q160	1396236301	21045820	104184	38232	63584	264145	4475	636051	236	2782	0	0	N
20140325Q161	1396239262	21209540	110156	36591	64170	266343	4427	645546	412	421	0	0	N
20140325Q162	1396242224	21269460	109868	37120	64708	266866	4613	653090	533	471	0	0	N
20140325Q163	1396245187	21401440	108679	38238	65505	268669	4614	660464	164	-1591	0	0	N
20140325Q164	1396248150	21396330	110337	39305	65931	267739	4602	665787	-1	5795	0	0	N
20140325Q165	1396251115	21353830	109215	38012	65741	266143	4718	665756	-282	5799	0	0	N
20140325Q166	1396254079	21451690	114765	36531	65901	267391	4723	672416	-737	5315	0	0	N
20140325Q167	1396257045	12393080	49851	16175	23144	154121	1776	232395	-364	1324	0	0	N
20140325Q168	1396260011	23259110	85679	20965	24441	283250	1326	201146	278	166	0	0	N
20140325Q169	1396262976	23241310	89200	20884	24341	282710	1322	194604	-387	719	0	0	N
20140325Q170	1396271877	-16328110	139400	14763	40425	737837	1711	260076	-276	1059	0	0	N
20140325Q171	1396268910	22901900	82222	21163	24456	279149	1426	192790	-293	2386	0	0	N
20140325Q172	1396271877	23469910	82994	20737	23844	288003	1257	192714	30	908	0	0	N
20140325Q173	1396274845	23216900	82262	20461	23487	284778	1297	191506	-119	1885	0	0	N
20140325Q174	1396277811	23225500	84391	21487	24500	284697	1385	192326	252	2320	0	0	N
20140325Q175	1396280780	22926030	90105	23110	29455	281933	1766	248487	-6	3659	0	0	N
20140325Q176	1396283748	23257030	87773	23725	29583	286735	1670	247917	164	783	0	0	N
20140325Q177	1396286715	23052370	86304	22952	29761	284536	1650	251404	817	-1683	0	0	N
20140325Q178	1396289681	22644440	86950	23210	29094	279467	1709	246249	393	821	0	0	N
20140325Q179	1396292648	22898940	91069	22460	29601	282387	1783	248767	-255	-2518	0	0	N
20140325Q180	1396295613	21791810	90632	27915	39215	269800	2384	347624	-84	315	0	0	N
20140325Q181	1396298580	10041260	44289	18387	27348	128507	2002	271423	-155	781	0	0	N
20140325Q182	1396301544	10012690	43737	17918	26762	128243	1949	268583	139	1506	0	0	N
20140325Q183	1396304510	9887317	42302	17634	26220	126741	1831	264363	68	614	0	0	N
20140325Q184	1396307476	9944813	42842	17552	26733	126700	1906	265716	-4	-535	0	0	N
20140325Q185	1396310439	12984540	54615	20344	30708	163501	2158	293503	57	526	0	0	N
20140325Q186	1396313403	8393955	46384	23429	37589	109198	2959	389266	-234	491	0	0	N
20140325Q187	1396316371	15419960	97802	48397	98510	201178	5833	967048	-317	5740	0	0	N
20140325Q188	1396319335	13358500	62048	25817	40734	166849	2958	425029	-88	3907	0	0	N
20140325Q189	1396322299	15032820	69050	28184	44698	187336	3215	456381	-171	6309	0	0	N
20140325Q190	1396325264	24302350	114631	44027	71214	301899	4783	698434	355	6983	0	0	N
20140325Q191	1396328228	25937400	123364	57261	92557	327390	6122	928885	335	7070	0	0	N
20140325Q192	1396331192	26470990	132154	55689	95613	333822	6367	962512	614	5659	0	0	N
20140325Q193	1396334156	26289460	130695	55970	96787	334235	6460	990358	234	7516	0	0	N
20140325Q194	1396337122	26202190	133256	55981	98962	331254	6478	997122	336	6843	0	0	N
20140325Q195	1396340088	21764360	113807	47022	84715	277071	5775	881984	366	8383	0	0	N
20140402Q001	1396462074	-13263490	69019	24939	25209	307368	-1232	2942	-444	3273	0	0	N
20140402Q002	1396465039	5414551	25775	14121	21479	68453	1392	131828	-439	993	0	0	N
20140402Q003	1396468003	15173130	49776	27324	29861	187161	2018	253388	-250	1474	0	0	N
20140402Q004	1396470969	14779600	61145	21047	29602	181599	2168	266826	-322	959	0	0	N
20140402Q005	1396473935	17335520	72468	25204	34720	212996	2740	322769	-72	391	0	0	N
20140402Q006	1396476901	18523370	80458	28068	39903	228260	3072	384518	-178	73	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140402Q007	1396479865	18 689 860	76 843	25 444	41 724	231 147	3416	414 896	-267	356	0	0	N
20140402Q008	1396482831	18 624 950	77 790	25 850	42 678	230 360	3480	426 978	-275	1886	0	0	N
20140402Q009	1396485795	18 461 320	75 793	25 871	43 096	229 014	3578	435 588	-405	2765	0	0	N
20140402Q010	1396488759	18 619 560	76 103	27 095	44 560	230 763	3715	452 994	-253	1982	0	0	N
20140402Q011	1396491724	18 955 080	80 756	27 595	45 975	234 735	3517	469 058	-23	2504	0	0	N
20140402Q012	1396494690	18 321 090	84 495	30 129	45 806	226 791	3238	472 285	-243	2373	0	0	N
20140402Q013	1396497654	18 331 050	74 959	27 574	45 574	228 029	3548	473 990	-218	2748	0	0	N
20140402Q014	1396500619	18 198 280	78 355	30 113	45 397	225 445	3665	475 215	-90	2526	0	0	N
20140402Q015	1396503584	18 704 960	77 626	27 671	46 779	231 622	3582	483 852	-238	3006	0	0	N
20140402Q016	1396506547	18 526 450	75 713	27 959	46 720	229 640	3727	487 543	-257	1732	0	0	N
20140402Q017	1396509511	18 228 130	75 741	27 158	46 004	225 716	3544	489 734	-69	2560	0	0	N
20140402Q018	1396512479	19 574 600	44 229	14 250	13 924	234 416	298	940	92	341	0	0	V
20140402Q019	1396515447	18 233 930	41 291	12 812	12 391	218 101	377	2189	-116	112	0	0	V
20140402Q020	1396518415	19 382 850	43 598	13 364	11 594	233 391	360	1270	-31	-2	0	0	V
20140402Q021	1396521383	18 509 700	36 914	14 814	11 524	220 675	347	249	-123	120	0	0	V
20140402Q022	1396524352	18 081 150	76 172	27 546	46 770	222 250	3693	491 558	-259	3046	0	0	N
20140402Q023	1396527322	18 126 250	76 372	27 435	46 541	224 467	3476	495 768	-44	3751	0	0	N
20140402Q024	1396530295	18 431 010	77 963	28 322	48 292	226 449	3882	506 301	-89	3861	0	0	N
20140402Q025	1396533268	17 982 770	76 161	27 857	47 376	222 075	3991	500 238	-84	3326	0	0	N
20140402Q026	1396536240	17 527 000	74 632	26 846	45 277	215 205	3835	487 349	-251	3386	0	0	N
20140402Q027	1396539210	17 358 890	66 162	29 895	45 415	212 836	3655	482 845	-249	1676	0	0	N
20140402Q028	1396542181	17 213 310	72 421	26 849	44 570	211 524	3801	476 765	-68	3252	0	0	N
20140402Q029	1396545149	16 969 410	73 781	30 031	44 285	208 128	3491	471 120	-156	4023	0	0	N
20140402Q030	1396548116	17 008 230	74 735	29 729	44 251	208 597	3598	467 811	-126	2141	0	0	N
20140402Q031	1396551082	16 853 140	74 690	28 165	43 129	207 094	3489	464 794	12	2999	0	0	N
20140402Q032	1396554049	17 198 850	75 734	28 586	43 671	211 663	3266	466 048	-201	2176	0	0	N
20140402Q033	1396557015	17 345 400	74 548	27 462	44 984	212 976	3535	469 640	-38	1844	0	0	N
20140402Q034	1396559981	17 015 380	74 311	28 929	43 691	210 032	3513	468 896	-213	3013	0	0	N
20140402Q035	1396562946	17 133 630	77 231	28 977	44 846	209 628	3714	472 230	-345	2479	0	0	N
20140402Q036	1396565912	17 170 380	77 005	29 586	44 463	210 158	3737	467 259	15	2124	0	0	N
20140402Q037	1396568879	17 064 660	73 278	27 241	44 770	209 477	3450	470 359	-53	3480	0	0	N
20140402Q038	1396571846	17 121 260	77 488	29 524	45 025	209 246	3466	467 098	-213	1444	0	0	N
20140402Q039	1396574810	16 985 580	75 998	27 953	43 216	208 853	3428	463 365	160	1314	0	0	N
20140402Q040	1396577777	17 024 920	77 681	28 879	44 258	209 542	3437	468 271	-258	2634	0	0	N
20140402Q041	1396580743	16 897 900	75 291	28 642	43 536	208 195	3717	461 190	-456	1098	0	0	N
20140402Q042	1396583712	17 215 070	73 969	29 417	43 351	210 970	3637	459 225	-65	2344	0	0	N
20140402Q043	1396586678	16 903 010	74 091	29 403	43 921	207 179	3466	460 694	-188	2556	0	0	N
20140402Q044	1396589644	16 940 230	75 578	28 639	44 153	207 716	3476	462 422	-189	3340	0	0	N
20140402Q045	1396592609	17 105 540	69 870	27 222	44 019	210 045	3446	464 827	-119	3547	0	0	N
20140402Q046	1396595576	21 613 850	66 772	18 483	21 499	259 879	1238	187 175	-332	1125	0	0	N
20140402Q047	1396598544	21 475 270	65 619	18 810	21 522	258 314	1319	176 751	-157	-278	0	0	N
20140402Q048	1396601512	21 646 500	18 051	51 189	20 969	259 960	1350	173 115	-55	-745	0	0	N
20140402Q049	1396604482	21 670 050	64 840	18 613	21 298	259 730	1305	170 176	-97	700	0	0	N
20140402Q050	1396607451	21 744 770	66 044	19 455	21 955	260 840	1329	170 159	-10	-318	0	0	N
20140402Q051	1396610422	21 752 550	64 137	16 307	20 712	262 278	1190	168 085	-399	96	0	0	N
20140402Q052	1396613394	21 521 760	55 371	18 572	22 282	260 989	1108	167 018	23	1159	0	0	N
20140402Q053	1396616368	21 242 260	57 018	18 322	22 720	262 726	1092	166 040	128	902	0	0	N
20140402Q054	1396619340	19 588 120	55 085	15 011	16 896	267 086	813	88 876	30	195	0	0	N
20140402Q055	1396622312	20 263 810	52 364	15 637	17 284	265 807	756	87 921	-101	-73	0	0	N
20140402Q056	1396625284	20 688 390	52 543	15 118	15 918	267 884	536	87 527	155	120	0	0	N
20140402Q057	1396628256	21 473 490	52 491	15 664	16 979	266 552	431	85 841	93	781	0	0	N
20140402Q058	1396631227	16 325 530	70 954	27 161	40 670	201 012	2882	380 107	-197	2868	0	0	N
20140402Q059	1396634195	16 180 120	68 506	28 524	40 311	198 321	2975	386 044	-141	1193	0	0	N
20140402Q060	1396637161	16 108 610	70 489	26 557	39 811	197 801	3321	385 263	-351	593	0	0	N
20140402Q061	1396640126	16 150 620	68 963	26 882	39 667	198 772	3296	385 185	24	2988	0	0	N
20140402Q062	1396643094	16 224 060	70 601	26 831	40 371	198 419	3204	396 545	-182	3135	0	0	N
20140402Q063	1396646063	16 475 190	73 271	28 379	42 849	202 526	3333	424 419	-71	2702	0	0	N
20140402Q064	1396649029	16 365 360	74 063	28 167	43 106	202 091	3153	432 353	-188	2118	0	0	N
20140402Q065	1396651995	16 259 270	71 822	27 792	42 199	200 366	3288	434 320	-248	2227	0	0	N
20140402Q066	1396654962	16 377 270	74 283	28 043	43 333	201 960	3213	437 190	23	1764	0	0	N
20140402Q067	1396657927	16 919 260	81 987	29 131	47 622	209 486	3580	479 223	-59	2726	0	0	N
20140402Q068	1396660893	16 328 630	87 370	31 356	57 954	203 295	3804	561 455	-313	3412	0	0	N
20140402Q069	1396663859	16 234 000	88 989	31 189	58 215	200 874	3652	567 365	-225	2983	0	0	N
20140402Q070	1396666825	16 171 660	85 956	30 700	57 141	200 547	3397	559 950	-91	3300	0	0	N
20140402Q071	1396669791	16 163 100	88 773	34 362	57 206	200 686	3614	561 972	-117	2201	0	0	N
20140402Q072	1396672757	16 045 100	87 182	31 621	53 963	198 869	3300	532 631	-218	2177	0	0	N



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140402Q073	1396675723	16383340	84535	31796	52062	202642	3420	520505	-77	1629	0	0	N
20140402Q074	1396678690	16287130	80732	30181	52526	202017	3669	519715	-321	1493	0	0	N
20140402Q075	1396681655	16210870	86398	30628	51976	199608	3667	513339	-223	1481	0	0	N
20140402Q076	1396684622	16413250	87633	30835	52331	201664	3607	517103	-171	3726	0	0	N
20140402Q077	1396687588	16169970	83072	29479	48984	197353	3456	484406	-99	2599	0	0	N
20140402Q078	1396690554	16494050	80584	30400	48065	201922	3349	478876	-29	1568	0	0	N
20140402Q079	1396693520	16275130	79026	30731	48157	199707	3216	472975	77	1812	0	0	N
20140402Q080	1396696485	16500960	80784	30248	48220	203922	3320	477781	-316	1868	0	0	N
20140402Q081	1396699451	16448760	80152	30560	48155	201809	3363	482394	-101	2228	0	0	N
20140402Q082	1396702418	16318820	72762	28168	42626	199674	3271	432625	40	2922	0	0	N
20140402Q083	1396705382	16490030	71354	27037	41228	201061	3426	417418	-140	3232	0	0	N
20140402Q084	1396708347	16473980	72659	27480	41599	201161	3154	419394	13	3618	0	0	N
20140402Q085	1396711312	16615070	72074	27816	41955	203344	3247	422023	-47	2973	0	0	N
20140402Q086	1396714277	16621650	71781	27570	41603	204198	2818	424761	-241	1882	0	0	N
20140402Q087	1396717240	17000910	68004	28295	43144	209016	3438	447688	133	1312	0	0	N
20140402Q088	1396720204	16609050	65120	27649	41506	204026	3385	433756	97	2319	0	0	N
20140402Q089	1396723169	16578800	64608	27550	41301	203668	3391	425170	-232	1860	0	0	N
20140402Q090	1396726132	16356340	65041	27207	41182	199750	3374	412576	-135	1776	0	0	N
20140402Q091	1396729096	16454140	62034	27732	41175	200666	3404	413573	76	2259	0	0	N
20140402Q092	1396732060	16499600	63804	27632	40678	201095	3273	405963	15	2150	0	0	N
20140402Q093	1396735024	16625550	66078	27600	41094	202581	3337	409429	-39	1492	0	0	N
20140402Q094	1396737989	16613730	65775	27842	41477	202620	3129	415403	12	911	0	0	N
20140402Q095	1396740951	16600480	67271	27556	41978	203050	3299	413998	-28	1343	0	0	N
20140402Q096	1396743914	16627760	66548	27393	41593	204051	3234	412095	-184	1554	0	0	N
20140402Q097	1396746877	16420780	67295	27426	40770	200035	3201	405345	-67	1867	0	0	N
20140402Q098	1396749841	16360460	68816	26789	40880	199783	3064	406259	-229	3009	0	0	N
20140402Q099	1396752805	16138320	68038	26751	40541	197386	3197	402838	-62	2961	0	0	N
20140402Q100	1396755768	16431770	68741	27613	41246	200710	2959	406230	-39	3541	0	0	N
20140402Q101	1396758733	15890370	66796	27342	40033	194625	2792	391274	280	2909	0	0	N
20140402Q102	1396761696	16071790	69914	26844	39566	196962	2951	391304	14	2123	0	0	N
20140402Q103	1396764661	16176870	72155	25969	39743	199184	2945	394611	1	1445	0	0	N
20140402Q104	1396767626	16385640	70825	27348	40078	201776	2871	402302	353	1742	0	0	N
20140402Q105	1396770589	16368770	71955	27274	40539	201111	3112	400276	-23	637	0	0	N
20140402Q106	1396773554	16484720	73337	26838	40940	201878	3416	403864	-70	1069	0	0	N
20140402Q107	1396776517	16599280	75274	26578	41124	202017	3346	409566	40	1892	0	0	N
20140402Q108	1396779481	16689460	73397	27588	41494	204142	3363	423727	78	4148	0	0	N
20140402Q109	1396782446	9067951	40191	17675	25335	112166	2254	283248	-110	1595	0	0	N
20140402Q110	1396785410	7370570	30351	13908	18559	90868	1226	209285	-8	813	0	0	N
20140402Q111	1396788374	7021428	28793	11780	17422	87245	1442	185233	12	885	0	0	N
20140402Q112	1396791337	6985508	27293	13169	16802	87472	1366	177378	-89	887	0	0	N
20140402Q113	1396794302	7003155	26696	13021	16577	86667	1234	171522	-103	1257	0	0	N
20140402Q114	1396797269	10870870	41893	17528	22943	132039	1625	217839	33	2490	0	0	N
20140402Q115	1396800232	11825930	48654	19533	27301	144082	2205	263799	-33	2274	0	0	N
20140402Q116	1396803196	11489430	47880	19001	27252	140155	1974	265259	24	2998	0	0	N
20140402Q117	1396806161	11686400	49170	19359	27970	142726	2000	269179	423	2535	0	0	N
20140402Q118	1396809124	12740090	51864	17928	27775	155665	1931	269704	165	1079	0	0	N
20140402Q119	1396812086	16159510	69598	25179	37879	197765	2666	368446	142	-41	0	0	N
20140402Q120	1396815050	16281750	71241	25826	39292	199800	2890	391752	170	1138	0	0	N
20140402Q121	1396818012	16413550	73493	25641	40159	201362	3051	397573	-97	868	0	0	N
20140402Q122	1396820976	16522390	72723	27113	40901	202301	3068	400427	-125	1201	0	0	N
20140402Q123	1396823939	16550530	74420	26400	40757	201145	3427	404143	-24	1443	0	0	N
20140402Q124	1396826900	17387580	68809	22727	32980	210068	2736	318055	-78	1808	0	0	N
20140402Q125	1396829862	21124330	66261	16250	20287	251676	1353	161706	88	-54	0	0	N
20140402Q126	1396832826	20946020	65627	16308	20163	249837	863	157549	33	155	0	0	N
20140402Q127	1396835789	20854530	66695	16586	20664	248870	937	155208	42	267	0	0	N
20140402Q128	1396838753	21236890	80079	17532	22201	255470	1093	171959	10	554	0	0	N
20140402Q129	1396841717	20968850	66828	17163	21724	251682	1142	168545	-6	490	0	0	N
20140402Q130	1396844679	21120510	78303	16524	21202	254257	1300	166046	59	931	0	0	N
20140402Q131	1396847643	21186710	67528	17083	21965	256236	1221	165327	-46	880	0	0	N
20140402Q132	1396850605	21132260	76386	19765	29231	254691	965	212826	-23	-178	0	0	N
20140402Q133	1396853571	21135620	76383	19673	29170	256263	1287	209098	35	1178	0	0	N
20140402Q134	1396856536	21328300	78127	18697	29113	257693	1325	210958	-15	729	0	0	N
20140402Q135	1396859504	21299650	77684	18629	28386	257669	1015	204125	-1	229	0	0	N
20140402Q136	1396862469	21274150	73980	18313	26447	257682	1168	192587	-111	1590	0	0	N
20140402Q137	1396865437	21335890	72471	18935	26565	257614	1388	193389	180	1081	0	0	N
20140402Q138	1396868405	21255080	72896	18513	26334	257386	985	193696	-16	1079	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140402Q139	1396871373	21 130 010	70828	17364	23 930	255 380	1170	176 255	13	942	0	0	N
20140402Q140	1396874342	21 197 110	72 351	17 397	24 238	257 120	962	178 297	73	111	0	0	N
20140402Q141	1396877311	21 241 380	69 918	17 902	23 874	256 897	938	177 545	-92	1667	0	0	N
20140402Q142	1396880281	20 915 940	68 361	17 466	23 220	254 448	958	173 580	82	1094	0	0	N
20140402Q143	1396883254	20 844 120	65 752	16 211	20 704	252 943	1006	148 357	-60	1860	0	0	N
20140402Q144	1396886225	21 178 250	66 088	16 273	20 453	255 516	1021	150 557	-71	1248	0	0	N
20140402Q145	1396889196	20 768 890	53 210	19 278	21 615	251 066	1113	147 939	-67	1335	0	0	N
20140402Q146	1396892164	20 908 360	51 695	19 585	22 012	252 702	936	152 338	163	1085	0	0	N
20140402Q147	1396895128	20 953 210	50 929	19 520	21 626	254 458	812	145 113	45	2005	0	0	N
20140402Q148	1396898094	20 826 810	48 048	19 915	20 854	253 241	879	145 595	-203	-584	0	0	N
20140402Q149	1396901061	20 899 470	62 040	16 544	20 813	253 873	979	146 382	35	758	0	0	N
20140402Q150	1396904026	20 955 190	57 691	17 705	21 968	253 855	981	149 945	99	1492	0	0	N
20140402Q151	1396906992	21 134 900	51 018	19 750	22 057	254 907	1076	148 761	55	812	0	0	N
20140402Q152	1396909960	21 144 110	75 102	16 915	21 259	252 559	943	149 340	108	1234	0	0	N
20140402Q153	1396912926	21 147 380	52 921	19 691	22 212	254 096	1021	150 368	96	1075	0	0	N
20140402Q154	1396915892	21 123 200	64 756	16 351	20 856	253 885	837	152 022	147	-606	0	0	N
20140402Q155	1396918858	21 054 770	59 714	17 530	21 848	253 006	985	153 061	194	-577	0	0	N
20140402Q156	1396921822	21 236 610	68 749	14 535	21 224	255 007	1302	153 889	78	-1587	0	0	N
20140402Q157	1396924788	20 882 430	60 698	17 654	21 991	251 382	1149	148 871	-157	-696	0	0	N
20140402Q158	1396927754	21 014 430	52 617	19 955	21 201	251 088	1028	152 130	320	99	0	0	N
20140402Q159	1396930720	20 904 350	66 432	15 944	20 739	250 642	1132	153 223	-19	751	0	0	N
20140402Q160	1396933687	21 096 260	66 815	16 220	21 214	252 785	1104	156 089	-15	105	0	0	N
20140402Q161	1396936653	20 858 490	65 612	16 635	21 174	250 244	773	156 975	72	-416	0	0	N
20140402Q162	1396939618	21 093 710	66 651	16 577	21 354	253 551	918	158 151	39	536	0	0	N
20140402Q163	1398070871	22 320 200	57 101	13 853	9809	265 800	130	-1021	-3	623	0	0	V
20140402Q164	1399202124	22 050 000	55 969	13 809	9553	262 071	-5	-616	57	1042	0	0	V
20140402Q165	1400333377	21 716 460	56 146	13 426	9535	258 038	-64	636	30	401	0	0	V
20140530Q002	1401464630	11 314 530	66 216	17 712	28 309	173 023	2062	292 922	0	0	0	0	N
20140530Q003	1401466362	11 125 620	68 256	18 499	28 677	174 355	2012	304 192	0	0	0	0	N
20140530Q005	1401469831	11 039 730	58 923	25 105	35 936	172 957	2444	363 710	0	0	0	0	N
20140530Q006	1401471565	11 044 050	68 260	18 627	30 475	171 379	2432	335 060	0	0	0	0	N
20140530Q007	1401473299	10 806 820	68 170	18 586	30 070	170 717	2324	331 671	0	0	0	0	N
20140530Q008	1401475030	10 896 780	76 189	21 540	32 839	172 424	2242	336 431	0	0	0	0	N
20140530Q009	1401476762	10 654 260	68 029	18 931	32 047	169 921	2295	332 658	0	0	0	0	N
20140530Q010	1401478492	10 806 810	70 339	19 406	31 518	171 148	2369	335 605	0	0	0	0	N
20140530Q011	1401480220	10 570 660	71 753	20 581	32 465	169 766	2286	337 262	0	0	0	0	N
20140530Q012	1401481946	12 846 040	42 380	10 473	7253	195 303	43	-1947	0	0	0	0	V
20140530Q013	1401483670	12 593 150	40 452	7774	5444	193 865	-48	1140	0	0	0	0	V
20140530Q014	1401485394	12 636 100	40 411	7829	6012	194 969	-51	-2112	0	0	0	0	V
20140530Q015	1401487116	10 115 400	56 988	22 220	32 374	167 346	2371	335 204	0	0	0	0	N
20140530Q016	1401488838	9 991 911	69 412	19 721	32 195	166 104	2236	337 099	0	0	0	0	N
20140530Q017	1401490561	9 789 282	55 574	21 779	31 768	164 121	2248	335 255	0	0	0	0	N
20140530Q018	1401492280	9 639 499	66 622	19 162	31 722	163 722	2373	334 832	0	0	0	0	N
20140530Q019	1401494001	9 802 943	64 320	17 898	30 030	163 132	2337	336 805	0	0	0	0	N
20140530Q020	1401495719	9 831 466	71 015	20 296	31 503	163 694	2253	336 643	0	0	0	0	N
20140530Q021	1401497436	9 846 260	67 871	19 469	32 810	163 683	2390	338 126	0	0	0	0	N
20140530Q022	1401499156	9 920 433	67 067	19 585	30 942	163 139	2266	337 472	0	0	0	0	N
20140530Q023	1401500873	9 742 867	63 758	17 781	29 743	161 825	2199	338 021	0	0	0	0	N
20140530Q024	1401502588	9 874 294	55 401	22 426	32 705	162 697	2315	340 365	0	0	0	0	N
20140530Q025	1401504305	9 803 706	55 570	21 267	31 814	163 341	2313	344 428	0	0	0	0	N
20140530Q026	1401506021	9 807 998	66 726	18 439	31 136	164 428	2416	347 403	0	0	0	0	N
20140530Q027	1401507737	9 742 885	61 008	18 889	33 576	163 725	2366	344 903	0	0	0	0	N
20140530Q028	1401509454	9 708 872	68 598	20 190	32 278	162 367	2279	348 393	0	0	0	0	N
20140530Q029	1401511169	9 533 214	55 691	22 910	33 758	162 028	2315	345 006	0	0	0	0	N
20140530Q030	1401512885	9 597 864	54 920	21 775	32 199	163 200	2277	348 183	0	0	0	0	N
20140530Q031	1401514605	9 714 068	58 406	18 878	32 318	162 751	2406	349 320	0	0	0	0	N
20140530Q032	1401516326	9 632 640	70 507	21 383	33 901	163 758	2470	351 154	0	0	0	0	N
20140530Q033	1401518047	9 519 285	65 952	18 794	32 353	162 481	2447	348 649	0	0	0	0	N
20140530Q034	1401519771	9 618 085	57 231	22 173	33 817	164 541	2342	352 345	0	0	0	0	N
20140530Q035	1401521498	9 930 773	57 204	23 222	33 850	168 372	2385	363 172	0	0	0	0	N
20140530Q036	1401523225	9 913 280	70 843	20 563	34 456	167 530	2427	364 450	0	0	0	0	N
20140530Q037	1401524955	10 012 460	71 016	21 323	33 956	167 706	2451	364 979	0	0	0	0	N
20140530Q038	1401526688	10 339 720	59 804	22 818	35 451	171 564	2533	375 816	0	0	0	0	N
20140530Q039	1401528419	10 062 750	59 288	23 852	35 567	171 797	2607	374 913	0	0	0	0	N
20140530Q040	1401530154	10 024 960	73 502	21 453	36 333	172 212	2549	375 800	0	0	0	0	N
20140530Q041	1401531887	10 198 650	65 689	18 736	36 454	173 738	2590	382 112	0	0	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140530Q042	1401533624	10130830	59447	23193	35257	173751	2623	385398	0	0	0	0	N
20140530Q043	1401535361	10306610	58415	24366	35786	174226	2595	386605	0	0	0	0	N
20140530Q044	1401537099	10493800	72196	20345	35259	176423	2496	390594	0	0	0	0	N
20140530Q045	1401538838	10136450	70354	19419	34868	175877	2677	391635	0	0	0	0	N
20140530Q046	1401540578	10293320	60174	21944	35230	175070	2560	391075	0	0	0	0	N
20140530Q047	1401542318	10382550	72193	20340	35302	176711	2692	394549	0	0	0	0	N
20140530Q048	1401544057	10537850	59478	22506	35327	177541	2759	398126	0	0	0	0	N
20140530Q049	1401545801	12066840	59225	24789	36851	180466	2754	409077	0	0	0	0	N
20140530Q050	1401547542	11922330	76204	22351	38483	179243	2650	404188	0	0	0	0	N
20140530Q051	1401549284	12001760	76836	22247	39086	180423	2714	406683	0	0	0	0	N
20140530Q052	1401551026	12032070	74358	21048	37722	180678	2678	408045	0	0	0	0	N
20140530Q053	1401552770	13031070	68031	24957	40255	182963	2868	414472	0	0	0	0	N
20140530Q054	1401554514	12934740	69747	23304	39579	181794	2791	413827	0	0	0	0	N
20140530Q055	1401556258	13083440	67364	22825	37764	183450	2798	417809	0	0	0	0	N
20140530Q056	1401558002	13129720	67497	23290	37909	183420	2751	419555	0	0	0	0	N
20140530Q057	1401559745	12880610	67613	21462	36724	181826	2771	416535	0	0	0	0	N
20140530Q058	1401561484	12951830	68364	22423	37984	182259	2831	414292	0	0	0	0	N
20140530Q059	1401563222	12861360	69708	22223	38155	181611	2746	415070	0	0	0	0	N
20140530Q060	1401564961	12743140	68204	22478	37905	180324	2823	412190	0	0	0	0	N
20140530Q061	1401566697	12549840	65805	21696	36697	178037	2597	408313	0	0	0	0	N
20140530Q062	1401568430	12618590	67038	21590	36916	179088	2721	411591	0	0	0	0	N
20140530Q063	1401570162	12425140	65981	21429	36498	177051	2578	407892	0	0	0	0	N
20140530Q064	1401571894	12451800	64631	21425	36175	177358	2676	405586	0	0	0	0	N
20140530Q065	1401573627	12484800	64669	21110	35722	177732	2703	407088	0	0	0	0	N
20140530Q066	1401575358	12395700	60185	24891	37200	178057	2767	406944	0	0	0	0	N
20140530Q067	1401577089	12438090	67691	23824	39033	177264	2702	406307	0	0	0	0	N
20140530Q068	1401578818	12333150	69304	21841	37882	175803	2753	404376	0	0	0	0	N
20140530Q069	1401580549	12256280	68906	20041	36640	175184	2687	403095	0	0	0	0	N
20140530Q070	1401582279	12120560	73750	21496	38392	176310	2728	402347	0	0	0	0	N
20140530Q071	1401584009	12132020	71389	21547	37901	175772	2720	402955	0	0	0	0	N
20140530Q072	1401585736	12880820	64880	23160	37728	178357	2697	410076	0	0	0	0	N
20140530Q073	1401587465	12747880	65420	22989	38036	177350	2714	406681	0	0	0	0	N
20140530Q074	1401589190	12533390	63889	23194	37811	175609	2793	406010	0	0	0	0	N
20140530Q075	1401590917	12340420	64140	22121	36792	173982	2627	400294	0	0	0	0	N
20140530Q076	1401592643	12205790	64597	20028	34888	172170	2687	396885	0	0	0	0	N
20140530Q077	1401594371	12329730	64923	20981	36133	174090	2668	400845	0	0	0	0	N
20140530Q078	1401596100	12306090	63663	22487	37127	173055	2630	397188	0	0	0	0	N
20140530Q079	1401597827	12447400	65629	23080	37976	175564	2742	402019	0	0	0	0	N
20140530Q080	1401599555	12300570	65254	22032	36851	173497	2699	400911	0	0	0	0	N
20140530Q081	1401601284	12459630	65254	21344	36660	174651	2696	401949	0	0	0	0	N
20140530Q082	1401603010	12663130	64903	22278	37433	176087	2757	405434	0	0	0	0	N
20140530Q083	1401604741	12645190	64600	24150	39067	177198	2700	406140	0	0	0	0	N
20140530Q084	1401606472	12692460	64867	24287	39497	177790	2763	411494	0	0	0	0	N
20140530Q085	1401608203	12710940	64815	22543	37740	177206	2696	411743	0	0	0	0	N
20140530Q086	1401609935	12851720	66384	23732	38832	179330	2748	415695	0	0	0	0	N
20140530Q087	1401611670	12937310	67739	23974	39760	180405	2764	417025	0	0	0	0	N
20140530Q088	1401613405	13047120	67310	23333	38912	181349	2891	420280	0	0	0	0	N
20140530Q089	1401615141	13021390	66566	21975	37139	181839	2880	421842	0	0	0	0	N
20140530Q090	1401616879	12871860	66775	21771	37160	181005	2778	418720	0	0	0	0	N
20140530Q091	1401618617	12935090	66344	24044	39480	180670	2882	418036	0	0	0	0	N
20140530Q092	1401620358	13087360	68151	25041	40584	183536	2928	424072	0	0	0	0	N
20140530Q093	1401622098	13101510	68343	24825	41138	183934	2845	426446	0	0	0	0	N
20140530Q094	1401623839	13074500	67900	24329	40527	183457	2794	425740	0	0	0	0	N
20140530Q095	1401625581	13117200	68115	23527	39479	183957	2795	425966	0	0	0	0	N
20140530Q096	1401627324	12996580	73987	21907	41087	184806	2818	428135	0	0	0	0	N
20140530Q097	1401629065	12918450	72362	21840	40553	183453	2812	427195	0	0	0	0	N
20140530Q098	1401630807	13024530	71233	23360	40179	185629	2858	430163	0	0	0	0	N
20140530Q099	1401632551	12808260	71662	23324	40773	182698	2914	420823	0	0	0	0	N
20140530Q100	1401634295	12866360	70574	22339	39433	183740	2836	428875	0	0	0	0	N
20140530Q101	1401636039	12944990	70103	21800	38587	185175	2893	428086	0	0	0	0	N
20140530Q102	1401637783	12872050	71637	22206	40060	184458	2789	427886	0	0	0	0	N
20140530Q103	1401639528	13188290	70983	24309	41700	189996	2865	439408	0	0	0	0	N
20140530Q104	0	11566920	48795	13650	20317	161782	1567	201343	0	0	0	0	N
20140530Q105	1401643016	12899750	70808	25270	42454	183038	2813	419026	0	0	0	0	N
20140612Q002	1402591291	19774220	35875	1507	6814	240711	-222	488	0	0	0	0	V
20140612Q003	1402593049	19957820	35342	2086	10343	243145	-383	-1186	0	0	0	0	V



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140612Q004	1402594807	19 678 060	29 811	1629	4736	239 321	−177	−180	0	0	0	0	V
20140612Q005	1402596565	19 562 430	26 912	1713	3247	239 210	−328	−27	0	0	0	0	V
20140612Q006	1402598324	19 800 880	33 132	1626	6024	241 309	−289	171	0	0	0	0	V
20140612Q007	1402600081	10 981 410	298 928	204 138	604 151	218 539	26 759	5 994 724	0	0	0	0	N
20140612Q008	1402601840	10 729 550	307 112	210 668	638 298	218 223	28 274	6 306 143	0	0	0	0	N
20140612Q009	1402603595	10 555 220	316 754	223 828	680 735	219 347	28 191	6 463 697	0	0	0	0	N
20140612Q010	1402605351	10 369 750	319 159	230 344	705 634	218 867	29 228	6 570 286	0	0	0	0	N
20140612Q011	1402607108	10 118 610	324 804	245 617	748 591	218 744	29 585	6 750 534	0	0	0	0	N
20140612Q012	1402608863	9 881 663	335 380	255 995	799 596	219 496	30 390	7 004 843	0	0	0	0	N
20140612Q013	1402610619	9 654 403	342 060	276 340	861 267	220 826	31 502	7 261 763	0	0	0	0	N
20140612Q014	1402612376	9 389 297	343 248	295 613	917 108	221 333	31 942	7 309 018	0	0	0	0	N
20140612Q015	1402614132	9 080 335	338 684	320 984	972 994	221 007	32 052	7 212 943	0	0	0	0	N
20140612Q016	1402615887	8 826 849	334 476	329 193	996 109	219 557	32 273	7 067 442	0	0	0	0	N
20140612Q017	1402617643	8 718 900	337 180	343 107	1 025 016	220 195	33 588	7 245 079	0	0	0	0	N
20140612Q018	1402619399	8 661 264	338 921	350 914	1 043 206	220 825	34 553	7 429 988	0	0	0	0	N
20140612Q019	1402621156	8 618 693	344 820	348 944	1 054 044	221 145	35 109	7 543 337	0	0	0	0	N
20140612Q020	1402622912	8 615 711	346 278	350 708	1 058 810	221 705	35 431	7 669 828	0	0	0	0	N
20140612Q021	1402624668	8 621 043	344 599	353 679	1 060 482	222 193	35 748	7 740 680	0	0	0	0	N
20140612Q022	1402626423	8 608 011	341 546	351 381	1 056 326	221 514	35 796	7 799 500	0	0	0	0	N
20140612Q023	1402628180	8 633 429	343 005	350 329	1 057 772	221 499	36 344	7 854 986	0	0	0	0	N
20140612Q024	1402629936	8 627 608	344 348	355 427	1 064 137	222 044	36 751	7 967 273	0	0	0	0	N
20140612Q025	1402631692	8 561 386	340 919	352 770	1 054 430	219 966	36 190	7 874 588	0	0	0	0	N
20140612Q026	1402633448	8 561 980	343 209	355 299	1 060 405	220 244	36 751	7 940 859	0	0	0	0	N
20140612Q027	1402635204	8 588 721	345 908	347 241	1 058 625	220 325	36 773	7 972 646	0	0	0	0	N
20140612Q028	1402636960	8 558 969	342 553	350 114	1 058 032	219 643	36 597	7 931 227	0	0	0	0	N
20140612Q029	1402638716	8 693 622	349 788	357 358	1 077 256	222 387	36 833	7 981 647	0	0	0	0	N
20140612Q030	1402640474	8 645 517	349 800	353 635	1 071 225	221 440	37 096	8 023 076	0	0	0	0	N
20140612Q031	1402642232	8 666 718	352 412	351 751	1 074 301	221 966	36 821	8 004 240	0	0	0	0	N
20140612Q032	1402643991	8 674 781	345 624	358 681	1 071 323	221 757	37 112	7 999 449	0	0	0	0	N
20140612Q033	1402645750	8 684 553	352 854	355 748	1 075 056	221 768	36 924	8 006 140	0	0	0	0	N
20140612Q034	1402647510	8 613 516	347 566	357 288	1 069 342	220 196	36 968	7 938 107	0	0	0	0	N
20140612Q035	1402649270	8 707 714	353 119	357 446	1 078 942	222 120	37 347	8 027 362	0	0	0	0	N
20140612Q036	1402651067	8 720 522	354 911	358 429	1 084 455	222 618	37 368	8 022 415	0	0	0	0	N
20140612Q037	1402653576	8 516 924	345 996	346 581	1 050 125	223 182	36 620	7 883 178	1396	21 706	15 593	283 831	N
20140612Q038	1402656546	8 818 912	358 711	361 967	1 094 403	231 853	34 550	8 038 384	1450	22 768	15 041	285 787	N
20140612Q039	1402659517	8 905 997	365 188	365 227	1 103 676	233 355	34 879	8 063 731	1848	20 753	13 790	286 997	N
20140612Q040	1402662487	8 940 258	360 693	362 192	1 095 425	232 709	34 354	7 983 085	1634	18 721	13 182	275 041	N
20140612Q041	1402665457	8 924 090	362 047	365 653	1 101 339	233 184	34 882	8 049 149	1925	17 819	12 507	284 654	N
20140612Q042	1402668427	8 940 342	359 365	361 343	1 091 487	231 867	34 352	7 919 918	1850	16 284	12 412	280 384	N
20140612Q043	1402671397	8 664 875	353 058	351 190	1 061 212	226 039	33 568	7 796 762	2091	15 500	11 512	283 447	N
20140612Q044	1402674366	8 512 848	333 204	327 201	992 819	216 951	31 259	7 366 146	1865	14 388	10 834	277 780	N
20140612Q045	1402677337	8 533 146	333 942	331 367	1 000 854	217 671	31 605	7 391 081	1929	13 198	10 889	271 519	N
20140612Q046	1402680305	8 622 414	342 976	332 265	1 014 237	219 240	31 889	7 376 506	1897	12 363	9 635	262 938	N
20140612Q047	1402683273	8 459 097	339 128	334 449	1 010 410	217 289	31 721	7 377 448	1920	11 261	9 038	257 415	N
20140612Q048	1402686241	8 674 345	339 335	332 852	1 005 042	218 777	31 421	7 324 244	1900	10 652	8 974	254 099	N
20140612Q049	1402689209	8 440 012	331 554	323 265	981 010	213 776	30 865	7 231 182	1896	9 680	8 973	249 385	N
20140612Q050	1402692175	8 723 948	333 859	323 769	980 451	217 288	30 900	7 230 948	1976	9 525	7 633	252 844	N
20140612Q051	1402695141	8 521 794	333 590	322 683	979 100	214 551	31 128	7 235 992	1689	8 796	8 052	245 006	N
20140612Q052	1402698107	8 330 533	327 255	313 208	955 295	209 557	30 387	7 111 480	1770	8 198	6 820	238 232	N
20140612Q053	1402701073	8 533 731	332 253	317 324	970 473	213 437	30 810	7 140 617	1893	7 732	6 946	236 888	N
20140612Q054	1402704040	8 543 759	329 842	318 341	967 147	212 791	30 561	7 129 654	1758	7 323	6 937	239 224	N
20140612Q055	1402707006	8 515 280	329 277	317 289	964 121	211 987	30 461	7 099 234	1854	6 995	6 309	232 564	N
20140612Q056	1402709973	8 540 191	331 972	319 102	969 215	213 234	30 321	7 035 251	1821	6 529	6 322	230 807	N
20140612Q057	1402712940	9 122 811	358 382	343 578	1 047 223	226 748	32 104	7 362 052	1877	6 119	5 884	221 290	N
20140612Q058	1402715908	9 050 165	360 440	342 412	1 046 644	225 471	32 517	7 424 431	1639	5 767	4 806	214 544	N
20140612Q059	1402718876	9 627 601	362 145	340 953	1 045 276	231 677	32 205	7 363 244	2057	5 620	5 140	218 403	N
20140612Q060	1402721844	8 947 010	345 885	335 711	1 010 544	221 067	31 285	7 201 498	1863	5 505	4 748	209 393	N
20140612Q061	1402724812	8 971 210	349 348	333 948	1 017 041	220 893	31 394	7 202 527	1781	5 030	4 665	212 032	N
20140612Q062	1402727778	9 134 347	354 956	334 372	1 023 132	223 850	31 694	7 255 702	1921	4 736	4 599	213 866	N
20140612Q063	1402730747	8 998 742	348 782	332 940	1 009 147	220 923	31 244	7 121 234	1812	4 404	5 175	214 920	N
20140612Q064	1402733714	9 009 030	347 819	326 535	1 001 208	219 479	31 224	7 119 215	1756	4 222	4 311	209 000	N
20140612Q065	1402736682	9 017 672	353 462	337 726	1 023 477	222 002	31 387	7 170 674	1817	3 905	3 774	205 954	N
20140612Q066	1402739650	8 966 936	344 580	323 848	988 640	217 873	30 976	7 032 426	1977	3 780	4 463	204 285	N
20140612Q067	1402742619	9 020 018	344 037	322 602	985 252	218 506	30 117	6 897 078	1808	3 408	4 085	199 537	N
20140612Q068	1402745587	9 321 791	355 608	341 526	1 029 493	225 526	30 810	7 013 389	1934	3 672	4 063	198 976	N
20140612Q069	1402748555	9 294 975	351 075	329 958	1 003 675	223 361	31 022	7 009 541	1915	3 254	3 121	192 641	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140612Q070	1402751522	9342183	362201	345573	1045700	226999	31648	7168055	1772	2937	3271	192902	N
20140612Q071	1402754490	9521540	364542	345979	1048252	229072	31310	7057611	1870	2949	3046	195919	N
20140612Q072	1402757458	9531183	368895	345855	1056605	229987	32080	7188903	2117	2918	2863	187294	N
20140612Q073	1402760424	9534696	365454	345251	1050860	228929	31812	7150083	1885	2543	2981	190135	N
20140612Q074	1402763393	9594783	366580	345731	1052151	229136	31922	7103750	2000	2349	2857	190431	N
20140612Q075	1402766361	9582455	367601	345355	1053109	229700	31745	7093580	1854	2253	2864	189761	N
20140612Q076	1402769329	9550603	357207	340583	1029860	226977	31351	7010290	1858	2371	3266	185873	N
20140612Q077	1402772296	9610095	356018	341341	1029921	227187	31058	6909744	1863	2234	2725	185243	N
20140612Q078	1402775265	9722025	359892	341315	1033854	228258	31193	6920857	1766	1886	2767	184021	N
20140612Q079	1402778231	9784012	361314	339871	1033812	229262	30916	6905113	1717	2033	3067	186752	N
20140612Q080	1402781197	9680392	355251	332839	1017644	226233	30791	6813813	1989	1832	2416	173000	N
20140612Q081	1402784164	9632602	353335	329395	1006486	224724	30417	6753589	1995	1930	1935	174423	N
20140612Q082	1402787131	9760883	354462	330621	1006540	226169	29870	6695579	1830	1525	2776	176943	N
20140612Q083	1402790097	9775363	349862	328859	997362	225511	29883	6675157	2127	1667	2444	176193	N
20140612Q084	1402793064	9759929	347121	327816	987929	224259	29840	6574701	1745	1392	2084	173213	N
20140612Q085	1402796029	9849678	341222	323285	973476	224473	29593	6518412	1774	1341	2253	173338	N
20140612Q086	1402798996	9843303	344413	322603	979384	224548	29487	6509665	2015	1265	2153	168339	N
20140612Q087	1402801961	9805689	334696	312981	948074	221147	28782	6382375	1740	1115	2506	159361	N
20140612Q088	1402804927	9928736	339862	311404	956172	223949	28741	6375324	1913	1070	1669	165525	N
20140615Q003	1402870753	19649230	21705	13703	2063	245735	-272	257	153	1309	0	0	V
20140615Q004	1402873720	19875520	19752	15267	9437	248279	-271	612	224	5235	0	0	V
20140615Q005	1402876686	19595780	23986	8171	8954	243579	-103	1095	236	523	0	0	V
20140615Q006	1402879651	14304200	136142	83621	207795	212958	11765	2316252	908	11013	0	0	N
20140615Q007	1402882617	14318630	140556	85395	217127	214905	12035	2404715	1143	16748	0	0	N
20140615Q008	1402885584	14344040	144608	87441	225758	215597	12542	2480407	908	14703	0	0	N
20140615Q009	1402888549	14217390	146521	89523	231908	215194	12808	2535076	581	19042	0	0	N
20140615Q010	1402891516	14190400	148921	92244	238948	215969	12619	2570915	655	22109	0	0	N
20140615Q011	1402894482	14207560	148357	92978	241604	216328	13221	2628305	843	15316	0	0	N
20140615Q012	1402897448	14012220	150824	92422	245222	215159	12949	2667069	620	16782	0	0	N
20140615Q013	1402900416	14071250	151097	95884	251245	215943	13205	2696612	667	19694	0	0	N
20140615Q014	1402903383	14071700	154962	96026	254667	216212	13410	2708333	676	18505	0	0	N
20140615Q015	1402906351	14189450	157253	98729	263056	219111	13689	2793791	921	22018	0	0	N
20140615Q016	1402909322	14216190	159017	100286	267404	220158	13854	2829009	502	18628	0	0	N
20140615Q017	1402912295	14017590	158198	101487	269910	218855	14068	2848911	279	24161	0	0	N
20140615Q018	1402915266	13904970	159536	101516	271336	217065	13776	2828907	326	18839	0	0	N
20140615Q019	1402918236	13912920	160650	101855	275266	217852	14256	2898940	307	21078	0	0	N
20140615Q020	1402921208	14044410	161874	102739	278545	219630	14077	2920624	619	24033	0	0	N
20140615Q021	1402924182	14052950	162166	103585	281283	220395	14192	2950874	702	22703	0	0	N
20140615Q022	1402927154	14067820	164449	105525	286501	221144	14406	2987302	448	18114	0	0	N
20140615Q023	1402930126	14004420	165694	105944	288918	220638	14363	2976208	402	22491	0	0	N
20140615Q024	1402933099	13877740	165604	107443	291556	218683	14431	3008040	767	21992	0	0	N
20140615Q025	1402936070	13893720	169008	104492	294212	219392	14497	3027683	477	26615	0	0	N
20140615Q026	1402939040	13817070	166579	105948	295344	218757	14465	3042438	585	23786	0	0	N
20140615Q027	1402942006	13772160	166111	109262	299221	218656	14540	3066084	359	22219	0	0	N
20140615Q028	1402944976	13719790	169294	111360	305650	218981	14732	3105966	561	25129	0	0	N
20140615Q029	1402947947	13764590	170680	110746	309775	220350	14967	3199324	750	22324	0	0	N
20140615Q030	1402950915	13736120	169304	107344	305804	218860	14604	3116053	411	23258	0	0	N
20140615Q031	1402953883	13639940	170487	111711	311350	218376	14790	3112090	568	21485	0	0	N
20140615Q032	1402956850	13634860	171648	109531	313595	218941	14951	3185436	341	23481	0	0	N
20140615Q033	1402959819	13626230	170913	113131	317560	219100	14765	3176679	458	25129	0	0	N
20140615Q034	1402962788	13654130	174316	112960	323339	220452	15154	3238854	307	18697	0	0	N
20140615Q035	1402965756	13596680	172056	114140	323618	219867	14873	3229741	592	24539	0	0	N
20140615Q036	1402968723	13615040	174038	116210	328575	219567	14992	3260536	440	25023	0	0	N
20140615Q037	1402971961	13565280	174512	116438	330208	219676	15071	3295302	458	24052	0	0	N
20140615Q038	1402974659	13504170	174562	115179	331152	219206	15157	3306697	320	27723	0	0	N
20140615Q039	1402977627	13555530	175671	115754	333907	220410	15441	3328898	569	27161	0	0	N
20140615Q040	1402980595	13472460	174904	116421	334882	219260	15143	3313241	507	24872	0	0	N
20140615Q041	1402983563	13495200	175417	116931	337581	219939	15276	3313183	370	29335	0	0	N
20140615Q042	1402986531	13498640	178719	123175	349179	221077	15800	3409630	714	26384	0	0	N
20140615Q043	1402989500	13379680	178788	121249	346931	219371	15188	3374858	564	24559	0	0	N
20140615Q044	1402992470	13561950	180518	120763	350617	222042	15603	3434152	591	27528	0	0	N
20140615Q045	1402995440	13527870	181316	117920	349629	221509	15601	3413169	158	28215	0	0	N
20140615Q046	1402998410	13536380	180078	120959	351350	221696	15560	3456007	453	22832	0	0	N
20140615Q047	1403001380	13445070	179361	122407	354287	220706	15467	3421911	528	23621	0	0	N
20140615Q048	1403004350	13348920	181384	124589	359585	220419	16006	3493000	382	25644	0	0	N
20140615Q049	1403007322	13417340	182409	123696	358817	220910	15819	3462124	708	25513	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140615Q050	1403010294	13 273 690	180 911	122 706	358 372	220 035	15 449	3 443 832	325	22 353	0	0	N
20140615Q051	1403013266	13 345 880	182 112	122 174	361 311	220 329	15 730	3 478 016	505	24 340	0	0	N
20140615Q052	1403016238	13 394 900	183 979	125 297	366 546	221 775	15 838	3 500 390	652	26 024	0	0	N
20140615Q053	1403019210	13 305 090	183 793	127 587	369 368	221 301	15 864	3 544 265	450	19 812	0	0	N
20140615Q054	1403022180	13 316 270	187 011	126 145	372 033	220 922	15 885	3 582 016	575	26 398	0	0	N
20140615Q055	1403025150	13 335 060	184 186	127 337	370 869	220 712	15 824	3 551 570	380	26 699	0	0	N
20140615Q056	1403028120	13 207 690	184 355	125 724	370 904	219 457	15 897	3 533 532	384	20 152	0	0	N
20140615Q057	1403031089	13 275 100	185 189	126 617	374 967	222 028	15 963	3 555 371	294	26 542	0	0	N
20140615Q058	1403034057	13 064 400	178 542	122 914	361 975	215 836	15 319	3 437 623	733	24 375	0	0	N
20140615Q059	1403037024	13 164 200	184 160	123 903	371 748	220 250	15 905	3 539 398	474	23 605	0	0	N
20140615Q060	1403039993	13 123 700	183 205	127 660	372 872	218 608	15 650	3 496 281	760	26 296	0	0	N
20140615Q061	1403042961	13 099 700	181 910	130 826	377 461	218 996	15 511	3 517 406	427	25 823	0	0	N
20140615Q062	1403045929	13 201 380	184 794	127 699	378 345	220 221	16 181	3 651 731	641	26 930	0	0	N
20140615Q063	1403048897	13 169 610	184 801	126 191	378 596	219 435	15 864	3 565 665	517	26 371	0	0	N
20140615Q064	1403051864	13 152 470	184 372	128 349	380 715	219 882	15 700	3 560 101	503	26 060	0	0	N
20140615Q065	1403054832	13 074 500	185 860	129 323	381 638	219 259	16 024	3 569 763	488	28 846	0	0	N
20140615Q066	1403057801	13 060 910	183 493	127 690	380 978	218 038	15 747	3 573 088	664	20 612	0	0	N
20140615Q067	1403060769	13 066 210	184 844	129 454	384 266	218 712	15 989	3 580 821	775	26 225	0	0	N
20140615Q068	1403063737	13 015 840	186 624	129 075	383 904	217 751	15 895	3 556 711	565	24 969	0	0	N
20140615Q069	1403066705	13 151 780	186 875	131 014	388 016	220 816	16 048	3 616 095	572	25 734	0	0	N
20140615Q070	1403069671	13 022 700	185 436	132 182	388 408	219 981	15 878	3 630 097	352	25 340	0	0	N
20140615Q071	1403072640	13 086 050	185 604	130 226	388 341	219 826	15 878	3 606 600	556	26 447	0	0	N
20140615Q072	1403075608	13 016 710	184 892	129 585	389 115	219 280	15 991	3 669 107	482	26 345	0	0	N
20140615Q073	1403078579	12 967 890	262 364	218 177	668 287	246 435	23 721	5 677 581	686	29 185	0	0	N
20140615Q074	1403081552	12 649 450	212 697	157 154	477 743	226 197	18 679	4 402 239	442	29 860	0	0	N
20140615Q075	1403084524	12 700 620	211 601	154 458	472 888	226 353	18 288	4 258 271	612	34 232	0	0	N
20140615Q076	1403087493	12 686 140	208 982	154 180	470 366	224 671	18 109	4 265 236	604	34 404	0	0	N
20140615Q077	1403090464	12 702 240	209 540	154 097	467 432	223 104	18 204	4 172 628	1023	33 563	0	0	N
20140615Q078	1403093434	12 627 410	206 121	149 218	460 021	220 838	17 829	4 124 696	822	28 515	0	0	N
20140615Q079	1403096404	12 667 950	201 703	150 469	456 920	221 004	17 669	4 112 937	719	26 720	0	0	N
20140615Q080	1403099373	12 598 150	202 742	152 664	458 991	220 136	17 630	4 080 912	908	31 886	0	0	N
20140615Q081	1403102344	12 840 540	204 293	155 500	464 442	223 401	17 670	4 146 261	987	31 063	0	0	N
20140615Q082	1403105314	12 646 430	200 194	154 714	457 328	220 288	17 761	4 168 332	1002	30 955	0	0	N
20140615Q083	1403108284	12 826 550	201 342	155 894	460 920	223 106	17 790	4 104 852	841	30 391	0	0	N
20140615Q084	1403111254	12 805 800	203 446	151 014	460 847	222 835	17 746	4 115 799	820	30 672	0	0	N
20140615Q085	1403114223	12 702 700	199 308	150 254	454 150	220 080	17 330	4 044 407	797	29 517	0	0	N
20140615Q086	1403117191	12 602 100	199 901	151 499	453 310	219 053	17 555	4 124 847	990	25 195	0	0	N
20140615Q087	1403120160	12 622 210	195 931	151 134	451 102	219 176	17 322	4 038 991	767	31 808	0	0	N
20140615Q088	1403123129	12 612 770	198 187	149 382	450 589	218 925	17 402	4 055 200	693	26 837	0	0	N
20140615Q089	1403126095	12 542 750	196 673	146 084	445 515	216 537	16 964	3 983 659	589	29 944	0	0	N
20140615Q090	1403129061	12 522 850	194 474	147 929	445 636	216 983	17 281	4 025 364	718	23 744	0	0	N
20140615Q091	1403132027	12 628 670	196 293	147 691	448 814	218 704	17 610	4 085 071	689	29 951	0	0	N
20140615Q092	1403134995	12 653 740	199 047	148 259	451 865	219 352	17 222	4 039 731	595	28 563	0	0	N
20140615Q093	1403137963	12 563 120	198 416	148 076	449 510	217 476	17 052	3 969 920	724	28 630	0	0	N
20140615Q094	1403140931	12 499 410	195 644	146 906	445 219	216 501	17 076	3 975 331	839	29 109	0	0	N
20140615Q095	1403143900	12 463 860	195 522	146 134	445 772	215 462	17 092	3 961 709	922	29 035	0	0	N
20140615Q096	1403146867	12 549 280	198 176	144 766	447 437	217 314	16 952	3 985 117	912	30 025	0	0	N
20140615Q097	1403149835	12 568 220	197 864	146 740	449 201	217 853	17 106	3 991 742	982	27 609	0	0	N
20140615Q098	1403152803	12 650 930	199 799	148 154	452 235	219 126	17 126	4 014 017	772	26 496	0	0	N
20140615Q099	1403155771	12 617 020	196 903	152 155	452 751	219 000	16 839	3 986 851	866	27 798	0	0	N
20140615Q100	1403158739	12 666 540	198 824	150 710	453 120	219 233	17 196	3 996 150	729	21 299	0	0	N
20140615Q101	1403161709	12 435 700	195 283	146 014	444 122	215 075	17 050	3 930 962	657	25 816	0	0	N
20140615Q102	1403164678	12 475 260	198 703	146 684	446 994	216 232	16 913	3 964 378	665	27 194	0	0	N
20140615Q103	1403167646	12 616 600	198 692	149 011	451 463	218 807	17 120	3 999 107	764	20 973	0	0	N
20140615Q104	1403170616	12 626 890	197 285	147 221	448 692	218 446	17 017	3 999 324	732	27 172	0	0	N
20140615Q105	1403173584	12 593 990	198 667	146 917	449 654	217 827	17 105	3 971 907	679	25 887	0	0	N
20140615Q106	1403176554	12 503 820	199 760	147 360	449 987	216 368	16 716	3 936 756	715	26 416	0	0	N
20140615Q107	1403179522	12 501 350	200 818	146 237	450 296	217 598	16 559	3 927 647	788	27 289	0	0	N
20140620Q001	1403285258	3 326 441	22 904	21 361	40 474	54 704	-2206	149 704	1604	4619	0	0	N
20140620Q002	1403288228	15 136 260	91 511	44 102	88 252	206 110	6079	1 012 089	457	3222	0	0	N
20140620Q003	1403291198	15 010 290	95 751	49 529	99 595	206 523	6836	1 195 352	309	6085	0	0	N
20140620Q004	1403294169	15 074 980	96 849	51 435	103 359	206 764	7166	1 252 009	321	2672	0	0	N
20140620Q005	1403297136	14 965 420	96 792	50 908	104 236	206 655	7400	1 285 647	399	8000	0	0	N
20140620Q006	1403300107	14 991 710	98 716	51 095	106 524	206 477	7944	1 317 072	313	8204	0	0	N
20140620Q007	1403303076	14 977 860	100 480	53 883	110 933	206 871	7691	1 332 619	283	6792	0	0	N
20140620Q008	1403306046	14 892 770	98 938	51 479	108 795	205 830	7917	1 339 577	244	8537	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140620Q009	1403309016	14912200	100082	51587	110070	206155	7719	1353107	266	9581	0	0	N
20140620Q010	1403311987	14816770	101252	52154	111484	205823	7728	1353124	211	7210	0	0	N
20140620Q011	1403314957	14862780	102368	53802	113639	206693	8098	1364095	285	9163	0	0	N
20140620Q012	1403317925	14851050	102338	53677	113835	206450	8050	1366930	203	9101	0	0	N
20140620Q013	1403320893	14839530	102107	52741	113594	205960	7989	1368902	246	8716	0	0	N
20140620Q014	1403323861	14866700	102266	52270	113049	206657	7939	1366184	322	4155	0	0	N
20140620Q015	1403326831	14872410	103038	54282	115117	206878	8077	1369482	323	6120	0	0	N
20140620Q016	1403329801	14916940	104420	55012	116607	207538	8125	1378418	182	7643	0	0	N
20140620Q017	1403332769	14893150	106093	54359	116595	207265	8178	1373845	399	6747	0	0	N
20140620Q018	1403335739	14864760	103006	54205	115145	207031	8117	1369816	494	8195	0	0	N
20140620Q019	1403338709	14910660	104090	53445	115172	208162	8180	1378795	207	8068	0	0	N
20140620Q020	1403341680	14935230	100642	53525	114483	208524	8261	1384645	73	12566	0	0	N
20140620Q021	1403344649	19259980	31354	8269	6959	240860	-25	2118	-70	81	0	0	V
20140620Q022	1403347620	19457390	36931	10214	11537	244097	-156	1379	152	1238	0	0	V
20140620Q023	1403350590	19257360	31115	3356	6488	241056	-319	1304	11	1034	0	0	V
20140620Q024	1403353560	14925160	102983	52772	115680	208762	8225	1394329	261	8273	0	0	N
20140620Q025	1403356530	14952470	107839	55120	119649	209421	8185	1397444	32	10839	0	0	N
20140620Q026	1403359500	14869960	106885	54631	118521	208237	8312	1395815	-26	4058	0	0	N
20140620Q027	1403362470	14939380	108001	55176	119649	208994	8183	1399964	429	8788	0	0	N
20140620Q028	1403365439	14920150	106566	54168	118714	209972	8359	1411000	12	9823	0	0	N
20140620Q029	1403368410	14906670	106539	57032	121263	208860	8307	1411167	113	5994	0	0	N
20140620Q030	1403371380	14976240	106406	54961	119549	209717	8399	1421780	218	9788	0	0	N
20140620Q031	1403374351	14992470	108194	55094	120579	210174	8241	1430920	271	3306	0	0	N
20140620Q032	1403377320	14909620	110184	55737	122699	209098	8210	1424266	170	9699	0	0	N
20140620Q033	1403380288	14911100	108606	55118	121359	209020	8407	1426906	71	9416	0	0	N
20140620Q034	1403383256	14926330	109495	57265	124018	209115	8391	1435068	223	9509	0	0	N
20140620Q035	1403386224	14848770	107276	57409	123133	208399	8528	1435357	176	11569	0	0	N
20140620Q036	1403389195	14870340	109206	55272	122709	208393	8295	1442559	208	8616	0	0	N
20140620Q037	1403392164	14849710	110751	55572	123714	208486	8499	1450979	1	8962	0	0	N
20140620Q038	1403395132	14866960	110687	56523	124883	209094	8545	1457244	145	10122	0	0	N
20140620Q039	1403398101	14781920	106006	57320	123458	208231	8490	1450934	8	13409	0	0	N
20140620Q040	1403401071	14739920	106418	55440	122440	207178	8555	1457510	210	8450	0	0	N
20140620Q041	1403404039	14751030	109003	55735	124398	207920	8653	1464075	226	12456	0	0	N
20140620Q042	1403407009	14779590	110551	55524	125492	208067	8494	1475931	301	11851	0	0	N
20140620Q043	1403409977	14737800	109098	55598	124863	207690	8545	1481631	-15	4873	0	0	N
20140620Q044	1403412946	14705930	109210	55287	125619	208143	8698	1490748	158	10227	0	0	N
20140620Q045	1403415917	14759790	110914	56509	127876	209216	8942	1510765	404	9997	0	0	N
20140620Q046	1403418887	14761800	110193	56604	128637	208814	8754	1520718	261	5099	0	0	N
20140620Q047	1403421857	14713710	110986	56615	129245	208375	8838	1532588	329	10292	0	0	N
20140620Q048	1403424827	14724820	114533	57454	132397	208980	9018	1542689	214	4396	0	0	N
20140620Q049	1403427797	14818100	114790	58135	133562	210130	8991	1560959	98	4737	0	0	N
20140620Q050	1403430769	14845270	113546	58682	134643	211191	9140	1583148	264	7300	0	0	N
20140620Q051	1403433742	14847250	115348	59119	136405	211041	9057	1595493	40	10572	0	0	N
20140620Q052	1403436712	14793090	114625	58827	135852	210541	8942	1604965	153	12429	0	0	N
20140620Q053	1403439681	14831440	117839	60482	139772	211801	9175	1617531	163	9737	0	0	N
20140620Q054	1403442651	14773690	117648	61278	141157	211130	9058	1622540	-153	10770	0	0	N
20140721Q001	1405961924	4781304	12367	7324	9353	82300	-2191	18375	91	3084	0	0	N
20140721Q002	1405964898	16436200	65488	35884	59336	216690	4091	597361	137	1340	0	0	N
20140721Q003	1405967869	16499880	93012	48139	91790	223904	6713	1102121	200	-237	0	0	N
20140721Q004	1405970842	16400900	95291	51641	97951	223799	7092	1183658	158	3051	0	0	N
20140721Q005	1405973814	16210520	95164	51692	99069	220696	7050	1202525	385	5945	0	0	N
20140721Q006	1405976786	16070390	95082	49736	98036	218138	7360	1214747	-77	4754	0	0	N
20140721Q007	1405979756	15683390	93455	51125	98688	213930	7078	1200202	310	4332	0	0	N
20140721Q008	1405982725	15768570	95029	51076	101015	215076	7430	1218520	77	4341	0	0	N
20140721Q009	1405985696	15564970	47643	9826	11491	246062	-2	717	-34	-878	0	0	V
20140721Q010	1405988666	19826540	34351	3750	3969	249360	-303	579	-89	1417	0	0	V
20140721Q011	1405991637	19671650	54783	9718	11472	246571	-281	372	-241	-1964	0	0	V
20140721Q012	1405994607	19409950	64921	8670	11939	244051	-164	-353	36	-1661	0	0	V
20140721Q013	1405997576	15769130	96860	53465	106143	216379	7566	1270082	89	7832	0	0	N
20140721Q014	1406000548	15656170	97829	51140	104691	214448	7736	1274934	-24	6693	0	0	N
20140721Q015	1406003517	15919510	98914	52792	106663	218667	7931	1309581	202	6973	0	0	N
20140721Q016	1406006487	15802900	96838	52662	105744	216598	7807	1298061	95	10682	0	0	N
20140721Q017	1406009457	15864740	101048	55536	110635	217482	7716	1316901	238	10409	0	0	N
20140721Q018	1406012427	15731630	98065	52570	106789	216150	7681	1303558	57	8055	0	0	N
20140721Q019	1406015399	15887940	99674	54621	109200	217555	7915	1315702	113	11035	0	0	N
20140721Q020	1406018371	16072500	101898	56455	112183	220936	7829	1336608	83	6771	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140721Q021	1406021343	15 964 230	100 757	54 818	110 708	219 035	7985	1 331 207	258	9018	0	0	N
20140721Q022	1406024315	15 943 310	100 460	55 027	111 115	219 107	7853	1 339 800	111	8424	0	0	N
20140721Q023	1406027287	15 754 560	99 234	53 158	109 510	216 587	8161	1 356 267	121	11 444	0	0	N
20140721Q024	1406030260	15 976 220	102 433	55 817	113 751	220 132	8258	1 370 990	25	9388	0	0	N
20140721Q025	1406033231	15 836 660	101 326	53 657	111 246	218 207	8005	1 340 134	366	9233	0	0	N
20140721Q026	1406036203	15 891 640	102 306	55 268	112 888	218 341	8214	1 367 231	64	10 200	0	0	N
20140721Q027	1406039176	15 952 590	104 017	55 112	113 956	219 252	8010	1 366 267	71	7280	0	0	N
20140721Q028	1406042148	15 818 520	102 507	53 718	111 744	217 350	8229	1 349 488	284	5942	0	0	N
20140721Q029	1406045119	15 716 230	102 550	54 897	113 589	216 486	8006	1 354 352	70	9401	0	0	N
20140721Q030	1406048089	15 879 720	103 679	56 371	115 842	219 128	8192	1 386 117	153	8086	0	0	N
20140721Q031	1406051061	15 598 700	101 229	53 551	112 336	215 487	8278	1 366 714	-68	7787	0	0	N
20140721Q032	1406054032	15 621 040	102 971	53 402	112 906	215 175	8055	1 351 624	327	8510	0	0	N
20140721Q033	1406057002	15 302 820	98 930	53 033	109 735	210 332	8032	1 326 912	28	8819	0	0	N
20140721Q034	1406059972	15 265 560	99 489	51 881	110 046	209 752	8240	1 330 436	198	8619	0	0	N
20140721Q035	1406062942	15 380 600	99 703	52 295	110 344	211 029	7943	1 336 327	329	9947	0	0	N
20140721Q036	1406065912	15 410 480	103 704	53 974	113 387	211 290	7926	1 331 964	23	5868	0	0	N
20140721Q037	1406068882	15 487 790	103 065	55 138	115 206	212 863	8274	1 359 196	66	7704	0	0	N
20140721Q038	1406071850	15 455 270	103 622	54 717	115 530	212 754	8190	1 364 900	-3	8947	0	0	N
20140721Q039	1406074820	15 324 420	102 297	53 152	113 749	211 794	8299	1 362 760	208	9314	0	0	N
20140721Q040	1406077789	15 374 880	102 334	52 886	113 816	211 893	8107	1 368 409	216	9242	0	0	N
20140721Q041	1406080756	15 382 990	103 584	54 878	115 747	212 561	8121	1 363 585	318	10 242	0	0	N
20140721Q042	1406083727	15 293 230	105 119	54 070	116 089	210 941	8066	1 380 982	158	8215	0	0	N
20140721Q043	1406086696	15 582 370	106 096	56 074	118 963	215 192	8330	1 403 585	98	8951	0	0	N
20140721Q044	1406089665	15 567 950	103 110	55 415	117 984	214 604	8413	1 410 933	193	11 220	0	0	N
20140721Q045	1406092633	15 561 140	108 880	55 390	120 551	214 828	8291	1 418 180	26	8656	0	0	N
20140721Q046	1406095602	15 569 520	106 187	55 715	120 051	215 727	8456	1 421 919	138	7466	0	0	N
20140721Q047	1406098574	15 541 920	106 473	56 333	121 443	215 559	8555	1 438 568	463	10 488	0	0	N
20140721Q048	1406101549	15 209 990	103 088	54 423	117 498	209 847	8205	1 397 439	-0	7256	0	0	N
20140721Q049	1406104522	15 179 010	102 767	54 531	117 435	209 726	8152	1 382 543	-57	9145	0	0	N
20140721Q050	1406107495	15 127 560	100 064	52 922	114 325	208 326	7917	1 368 537	165	7581	0	0	N
20140721Q051	1406110469	15 153 380	101 443	54 047	116 845	209 398	7981	1 382 856	168	9295	0	0	N
20140721Q052	1406113442	15 117 780	99 770	53 861	117 216	209 456	7948	1 392 930	127	10 705	0	0	N
20140721Q053	1406116418	15 026 880	101 085	53 233	116 567	208 711	8249	1 408 045	280	10 330	0	0	N
20140721Q054	1406119392	15 020 650	102 769	54 736	118 695	208 009	8033	1 394 279	201	9583	0	0	N
20140721Q055	1406122365	14 907 180	101 325	53 444	117 537	206 539	8119	1 405 829	205	11 533	0	0	N
20140721Q056	1406125339	15 002 850	103 094	53 491	118 536	208 381	8298	1 401 441	89	8978	0	0	N
20140721Q057	1406128316	14 917 930	104 265	54 939	120 252	206 911	7761	1 403 464	-16	8194	0	0	N
20140721Q058	1406131292	14 953 430	104 516	54 151	121 782	207 262	8754	1 476 443	59	8247	0	0	N
20140721Q059	1406134266	15 010 890	106 312	55 972	123 834	208 051	8225	1 448 425	134	8079	0	0	N
20140721Q060	1406137240	14 996 050	107 274	55 031	124 693	208 309	8222	1 464 300	207	9281	0	0	N
20140721Q061	1406140213	15 075 890	106 373	54 521	123 782	209 714	8482	1 462 714	64	7550	0	0	N
20140721Q062	1406143187	15 118 930	107 172	55 891	125 831	210 706	8380	1 480 098	240	10 648	0	0	N
20140721Q063	1406146161	14 990 430	106 057	56 057	125 652	208 843	8159	1 473 567	-2	12 959	0	0	N
20140721Q064	1406149136	14 910 590	107 020	55 881	125 784	208 382	8318	1 472 853	224	10 017	0	0	N
20140721Q065	1406152110	14 890 140	105 893	55 425	125 895	207 684	8415	1 500 309	-18	13 511	0	0	N
20140721Q066	1406155082	14 920 730	107 029	55 698	126 790	208 525	8447	1 500 455	238	9348	0	0	N
20140721Q067	1406158056	14 578 830	104 676	54 463	124 019	202 808	8319	1 464 684	303	11 971	0	0	N
20140721Q068	1406161028	14 301 550	102 636	54 665	123 412	200 009	8072	1 445 515	-52	10 792	0	0	N
20140721Q069	1406164001	14 775 510	102 818	56 251	127 338	206 559	8456	1 503 974	128	7573	0	0	N
20140721Q070	1406166972	14 857 110	107 127	57 624	130 966	207 445	8888	1 544 021	30	15 068	0	0	N
20140721Q071	1406169945	14 916 200	108 429	57 542	131 172	209 281	8611	1 535 268	105	8631	0	0	N
20140721Q072	1406172919	14 839 590	107 121	57 847	133 740	209 538	9041	1 610 421	24	9850	0	0	N
20140721Q073	1406175891	15 048 160	110 252	59 772	137 425	212 157	8979	1 604 709	199	11 432	0	0	N
20140721Q074	1406178860	14 930 840	109 411	58 909	138 018	210 790	8769	1 611 107	334	13 702	0	0	N
20140721Q075	1406181835	14 991 530	109 129	59 166	138 591	211 843	9088	1 632 854	241	11 664	0	0	N
20140721Q076	1406184811	15 076 750	110 156	59 711	139 806	212 959	9119	1 639 984	241	13 690	0	0	N
20140721Q077	1406187789	15 066 160	113 360	62 988	146 157	216 380	9280	1 690 896	87	13 971	0	0	N
20140721Q078	1406190764	15 265 610	114 640	62 233	146 935	218 111	9454	1 715 338	158	10 748	0	0	N
20140721Q079	1406193742	19 872 160	30 554	2659	3451	251 001	-161	1926	-35	-61	0	0	V
20140721Q080	1406196721	20 039 950	30 956	6524	10 256	253 139	-73	1172	-252	1724	0	0	V
20140721Q081	1406199697	20 451 790	30 329	6592	12 015	258 363	-45	259	9	2263	0	0	V
20140721Q082	1406202673	19 815 720	30 661	6170	9925	250 479	55	532	37	-1180	0	0	V
20140721Q083	1406205651	20 224 420	27 189	10 275	8801	256 229	-131	262	-211	1613	0	0	V
20140721Q084	1406208629	14 279 390	110 684	63 037	150 321	208 519	9644	1 780 600	229	15 447	0	0	N
20140721Q085	1406211606	14 341 100	111 000	62 143	150 010	207 943	9656	1 744 828	140	13 442	0	0	N
20140721Q086	1406214585	14 495 760	105 839	68 789	151 308	209 461	9728	1 825 434	166	14 113	0	0	N



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140721Q087	1406217561	14 181 360	110 108	62 569	150 496	205 132	9777	1 849 170	304	19 266	0	0	N
20140721Q088	1406220539	14 222 640	111 966	63 002	153 707	205 871	9419	1 759 150	176	14 726	0	0	N
20140721Q089	1406223515	14 070 800	112 098	62 659	155 294	203 247	9533	1 785 180	201	16 937	0	0	N
20140721Q090	1406226491	14 136 490	113 868	64 678	158 020	204 637	9436	1 804 741	312	17 932	0	0	N
20140721Q091	1406229465	13 971 330	112 292	63 312	157 503	202 252	9935	1 941 586	180	15 822	0	0	N
20140721Q092	1406232439	14 371 030	113 553	63 827	158 903	207 394	9333	1 812 910	502	15 111	0	0	N
20140721Q093	1406235413	14 119 230	115 501	65 409	165 119	205 068	10 042	1 956 262	452	15 450	0	0	N
20140721Q094	1406238387	14 218 760	116 221	66 981	166 867	206 142	10 028	1 973 016	326	15 718	0	0	N
20140721Q095	1406241361	13 883 160	113 297	65 686	164 350	202 274	9968	1 933 047	289	14 408	0	0	N
20140721Q096	1406244335	14 017 870	114 019	65 377	164 477	203 497	9854	1 884 919	281	15 049	0	0	N
20140721Q097	1406247309	14 173 840	117 590	68 171	171 094	207 251	10 110	1 954 323	174	14 716	0	0	N
20140721Q098	1406250284	14 058 780	118 072	68 062	171 692	206 097	10 127	1 965 264	69	15 922	0	0	N
20140721Q099	1406253257	14 097 690	119 857	67 708	173 035	206 054	9875	1 911 696	102	13 502	0	0	N
20140721Q100	1406256232	13 521 620	113 759	65 613	166 689	198 762	9894	1 936 250	198	15 605	0	0	N
20140721Q101	1406259207	13 818 420	115 693	68 187	170 644	201 941	9762	1 896 549	210	12 748	0	0	N
20140721Q102	1406262180	13 856 380	118 259	68 347	174 259	204 912	10 312	2 046 098	410	14 218	0	0	N
20140721Q103	1406265154	13 793 130	116 207	68 573	173 133	203 048	10 015	1 941 833	77	17 937	0	0	N
20140721Q104	1406268128	13 692 750	114 864	67 493	172 578	201 576	9972	1 935 618	238	14 267	0	0	N
20140721Q105	1406271102	13 692 570	117 485	68 820	176 669	202 962	10 361	2 076 428	296	13 659	0	0	N
20140721Q106	1406274076	13 795 160	120 415	71 231	184 291	206 106	10 729	2 152 011	170	18 471	0	0	N
20140721Q107	1406277051	13 869 970	115 006	77 546	185 812	207 077	10 368	2 064 648	214	14 297	0	0	N
20140727Q001	1406482660	983 641	2060	2047	2934	19 167	133	3124	305	1776	0	0	N
20140727Q002	1406485636	345 202	5766	4156	7669	9170	456	62 380	249	492	0	0	N
20140727Q003	1406488610	8 719 338	54 469	31 279	56 976	123 958	4306	611 984	400	1287	0	0	N
20140727Q004	1406491585	9 208 070	87 497	48 605	104 088	139 812	7532	1 190 198	245	4655	0	0	N
20140727Q005	1406494560	9 140 099	97 142	53 124	122 896	141 464	8698	1 474 382	181	5941	0	0	N
20140727Q006	1406497538	8 865 118	99 973	60 188	139 430	140 791	9474	1 687 129	124	10 741	0	0	N
20140727Q007	1406500503	8 739 958	103 287	63 806	151 617	140 855	10 529	1 943 871	407	14 957	0	0	N
20140727Q008	1406503482	8 541 610	106 051	67 575	162 138	139 684	10 617	1 983 584	434	18 957	0	0	N
20140727Q009	1406506454	8 422 440	105 054	67 851	164 181	137 481	11 014	2 103 328	799	20 440	0	0	N
20140727Q010	1406509429	8 319 454	109 519	68 760	171 276	137 646	11 339	2 176 698	518	23 106	0	0	N
20140727Q011	1406512404	8 279 194	107 138	70 520	176 305	137 624	11 512	2 224 826	470	26 490	0	0	N
20140727Q012	1406515379	8 104 402	107 310	72 523	180 695	135 809	11 546	2 270 066	593	27 225	0	0	N
20140727Q013	1406518354	8 103 578	109 414	73 294	186 701	136 608	11 370	2 269 112	519	30 181	0	0	N
20140727Q014	1406521329	7 959 271	111 056	76 172	195 448	135 756	12 707	2 511 553	738	32 288	0	0	N
20140727Q015	1406524301	7 928 536	112 067	77 083	200 411	135 258	11 800	2 405 469	609	34 109	0	0	N
20140727Q016	1406527277	7 872 247	113 339	79 968	212 437	136 137	12 505	2 600 433	890	38 294	0	0	N
20140727Q017	1406530253	7 682 486	121 213	79 341	225 057	135 356	12 317	2 597 603	743	41 637	0	0	N
20140727Q018	1406533228	7 681 485	124 558	81 344	239 243	136 944	12 721	2 716 456	909	44 060	0	0	N
20140727Q019	1406536204	7 423 521	119 801	89 111	247 002	134 916	13 090	2 880 321	1256	48 402	0	0	N
20140727Q020	1406539183	7 360 779	124 468	97 703	274 614	136 436	13 715	3 125 953	813	55 551	0	0	N
20140727Q021	1406542161	7 248 932	126 517	98 998	286 720	137 032	13 777	3 180 781	1217	59 702	0	0	N
20140727Q022	1406545137	7 238 829	128 845	104 152	304 348	138 202	14 081	3 304 726	1326	64 438	0	0	N
20140727Q023	1406548113	6 964 916	128 572	107 897	316 170	136 577	14 469	3 424 535	1348	68 073	0	0	N
20140727Q024	1406551091	6 948 211	133 297	115 590	343 199	139 233	14 773	3 552 932	1458	74 755	0	0	N
20140727Q025	1406554069	6 824 720	132 706	121 686	358 546	138 977	14 942	3 643 240	1507	81 452	0	0	N
20140727Q026	1406557047	6 750 635	136 004	128 407	380 265	140 388	15 289	3 803 796	1442	87 468	0	0	N
20140727Q027	1406560024	6 653 065	133 549	133 193	394 464	140 087	15 360	3 828 397	1938	96 593	0	0	N
20140727Q028	1406562999	6 540 142	134 450	138 097	411 765	140 028	15 970	3 986 010	1485	104 215	0	0	N
20140727Q029	1406565977	6 445 970	133 862	142 753	423 191	139 864	15 752	3 938 445	1522	110 996	0	0	N
20140727Q030	1406568955	6 384 749	133 087	149 177	434 826	140 132	15 559	3 927 175	1783	119 783	0	0	N
20140727Q031	1406571931	6 378 240	133 099	151 381	444 307	141 306	15 837	4 005 023	1857	125 906	0	0	N
20140727Q032	1406574908	6 198 035	133 905	149 614	448 352	139 056	16 315	4 115 073	1791	131 342	0	0	N
20140727Q033	1406577884	6 263 632	135 689	156 085	463 565	142 086	16 612	4 113 477	1745	141 024	0	0	N
20140727Q034	1406580858	6 225 364	133 180	159 513	464 878	141 232	16 849	4 212 418	2115	143 968	0	0	N
20140727Q035	1406583832	6 274 762	135 794	158 393	468 227	141 955	16 822	4 239 862	1843	147 855	0	0	N
20140727Q036	1406586806	6 268 940	134 684	158 907	469 468	142 190	17 022	4 280 525	1955	152 026	0	0	N
20140727Q037	1406589780	6 204 137	132 867	160 233	468 935	141 314	17 158	4 255 907	1902	155 556	0	0	N
20140727Q038	1406592754	6 281 507	135 971	162 770	475 052	143 185	17 558	4 381 258	2011	156 908	0	0	N
20140727Q039	1406595731	6 271 775	136 582	161 840	477 416	143 217	16 989	4 281 341	2164	158 921	0	0	N
20140727Q040	1406598706	6 312 349	137 507	161 425	477 327	143 637	17 625	4 379 374	2043	158 302	0	0	N
20140727Q041	1406601680	6 338 636	138 228	162 167	481 192	144 504	17 938	4 444 090	2031	162 510	0	0	N
20140727Q042	1406604655	6 296 838	148 809	152 317	477 275	143 033	17 227	4 286 174	2044	160 273	0	0	N
20140727Q043	1406607631	6 403 717	137 691	164 385	482 382	145 504	17 781	4 425 781	2157	164 560	0	0	N
20140727Q044	1406610605	6 284 243	147 513	152 133	477 324	143 444	17 762	4 411 117	2152	163 983	0	0	N
20140727Q045	1406613580	6 296 684	135 703	164 598	479 792	144 006	17 622	4 367 772	2022	164 362	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140727Q046	1406616554	6337043	137352	162951	476493	143583	17345	4365463	2122	163332	0	0	N
20140727Q047	1406619530	6351731	139019	161965	477357	143005	17661	4425991	1996	163134	0	0	N
20140727Q048	1406622506	6223967	134885	160849	469980	141037	17168	4275760	1834	162271	0	0	N
20140727Q049	1406625483	6207749	136423	158407	468111	140753	17342	4325735	1817	160390	0	0	N
20140727Q050	1406628458	13191110	20322	1887	3439	166401	-163	3831	203	2303	0	0	V
20140727Q051	1406631437	10231140	19547	2725	5068	130446	26	2571	-56	598	0	0	V
20140727Q052	1406634415	10288280	17051	4084	6169	129515	-185	1825	-18	438	0	0	V
20140727Q053	1406637391	12186300	18397	3847	5802	153778	-19	1585	-256	2004	0	0	V
20140727Q054	1406640370	11850450	19769	1883	3321	151014	-63	1177	72	233	0	0	V
20140727Q055	1406643347	11521750	20433	4704	9570	146362	-12	729	80	-41	0	0	V
20140727Q056	1406646321	10939420	16772	1623	2020	137941	-25	1121	-153	168	0	0	V
20140727Q057	1406649295	6312672	138574	157313	466883	140804	16734	4182186	1803	149187	0	0	N
20140727Q058	1406652268	6310523	136403	157457	464588	140471	16921	4253013	1850	148701	0	0	N
20140727Q059	1406655239	6266964	138454	153257	460553	139528	16778	4161390	2077	145699	0	0	N
20140727Q060	1406658212	6464436	140074	156143	466723	142855	16870	4207556	1988	145544	0	0	N
20140727Q061	1406661181	6243500	137696	152056	456829	138902	16763	4161390	2099	141196	0	0	N
20140727Q062	1406664152	6281752	137525	152893	456763	139609	16771	4189249	1941	140924	0	0	N
20140727Q063	1406667122	6297777	139031	153224	459188	139230	16433	4069653	1989	138278	0	0	N
20140727Q064	1406670093	6315173	139496	151824	460450	139903	16698	4119073	2009	139603	0	0	N
20140727Q065	1406673062	6260982	138041	152530	456185	139257	16597	4173901	1991	135945	0	0	N
20140727Q066	1406676032	6283918	138298	154232	458211	138763	16621	4146059	1981	133318	0	0	N
20140727Q067	1406679002	6317298	137880	155232	456672	139131	16380	4081158	2095	132806	0	0	N
20140727Q068	1406681972	6289809	138610	153973	457371	139520	16337	4051313	2146	131868	0	0	N
20140727Q069	1406684942	6303566	137918	151752	453341	139365	16511	4085209	1996	130486	0	0	N
20140727Q070	1406687913	6316608	136657	154238	455337	139647	16543	4127707	2014	129810	0	0	N
20140727Q071	1406690882	6253711	136257	151257	449834	138023	16114	4027462	1977	127863	0	0	N
20140727Q072	1406693852	6298774	136886	153356	454091	138807	16310	4062850	1959	126545	0	0	N
20140727Q073	1406696822	6337279	145630	140616	446770	138437	16341	4032959	1862	125936	0	0	N
20140727Q074	1406699793	6270138	136948	151794	448845	138428	16194	4059906	2027	124879	0	0	N
20140727Q075	1406702762	6367494	139567	149105	450176	138828	16099	4020570	1880	124013	0	0	N
20140727Q076	1406705733	6214092	137029	148817	444986	137258	16268	4010653	2093	126526	0	0	N
20140727Q077	1406708708	6527163	141053	154236	456923	142004	16647	4112446	2052	123904	0	0	N
20140727Q078	1406711679	6485763	141493	154856	460225	141589	16500	4117129	2075	121314	0	0	N
20140727Q079	1406714653	6365047	140970	151588	455860	140242	16680	4137172	2094	120396	0	0	N
20140727Q080	1406717627	6306400	138384	150430	449419	138251	16347	4087829	1954	117474	0	0	N
20140727Q081	1406720596	6326294	136965	150165	446574	138944	16450	4050846	2289	117875	0	0	N
20140727Q082	1406723571	6524652	138016	154746	453036	141790	16341	4062873	2069	117668	0	0	N
20140727Q083	1406726550	6640111	152284	144936	459053	143831	16519	4073810	2017	115596	0	0	N
20140727Q084	1406729528	6634968	142994	154738	462375	144056	16727	4101526	2105	115137	0	0	N
20140727Q085	1406732506	6488058	141501	152369	454507	141371	16353	4065653	2011	115198	0	0	N
20140727Q086	1406735483	6427842	140130	151310	449229	140346	16142	3984198	2002	114129	0	0	N
20140727Q087	1406738461	6488783	140652	150980	449547	140547	16230	4001743	1961	114245	0	0	N
20140727Q088	1406741437	6315416	138001	147159	440268	138101	15697	3876897	2064	109838	0	0	N
20140727Q089	1406744413	6495404	142317	151525	455290	141345	16449	4042577	2102	109621	0	0	N
20140727Q090	1406747388	6323876	137074	144870	437089	137079	15711	3891240	1905	109214	0	0	N
20140727Q091	1406750360	6365898	135726	145721	435006	138468	15774	3915068	2115	109591	0	0	N
20140727Q092	1406753332	6430040	136811	147194	438101	138926	15858	3938457	2009	107497	0	0	N
20140727Q093	1406756304	6365501	136243	143297	432480	137366	16106	3927359	2058	108674	0	0	N
20140727Q094	1406759277	6458049	137456	144813	435198	138914	15981	3921792	2253	111223	0	0	N
20140727Q095	1406762248	6472425	136392	146879	435253	139094	15912	3943881	2208	111804	0	0	N
20140727Q096	1406765220	6464286	135962	146590	432496	139048	15678	3873319	2147	109880	0	0	N
20140727Q097	1406768192	6477791	136223	145575	432610	139091	15594	3815824	2159	109958	0	0	N
20140727Q098	1406771162	6483818	135339	142508	426191	138394	15625	3833230	2220	106608	0	0	N
20140727Q099	1406774132	6509394	134793	147310	431042	139078	15531	3791707	2344	106851	0	0	N
20140727Q100	1406777102	6465104	136043	142131	427833	138125	15405	3824693	2293	103107	0	0	N
20140727Q101	1406780072	6564572	135935	144017	428665	139487	15693	3845439	2314	103069	0	0	N
20140727Q102	1406783043	6485547	134077	142311	423069	138137	15712	3866260	2162	101668	0	0	N
20140727Q103	1406786013	6408179	133485	141449	419820	137382	15528	3776106	2175	101976	0	0	N
20140727Q104	1406788985	6551129	134835	139978	421690	139047	15185	3736007	2241	102804	0	0	N
20140727Q105	1406791959	6528807	134505	138672	417332	138480	15293	3727733	2241	100429	0	0	N
20140727Q106	1406794933	6548102	134578	141284	421367	139220	15347	3780871	2193	100282	0	0	N
20140727Q107	1406797908	6647067	137363	139770	424207	139898	15649	3814492	2100	101360	0	0	N
20140727Q108	1406800887	6649426	136789	143099	426896	140530	15521	3821800	2324	103680	0	0	N
20140727Q109	1406803866	6722035	137105	142279	426261	141383	15537	3781123	2242	102102	0	0	N
20140727Q110	1406806843	6668587	135812	140801	421375	140826	15408	3729776	2584	103002	0	0	N
20140727Q111	1406809821	6748748	136837	140173	423229	142021	15590	3809960	2325	101651	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140727Q112	1406812801	6822307	137994	143599	428523	143448	15637	3833107	2320	102099	0	0	N
20140727Q113	1406815783	6930158	139446	145054	433692	144616	15631	3848779	2323	100726	0	0	N
20140727Q114	1406818767	6945763	138330	145830	430324	145450	15435	3789654	2220	98709	0	0	N
20140727Q115	1406821749	6916643	138332	144681	428509	144088	15653	3787648	2436	96030	0	0	N
20140727Q116	1406824732	6900631	137959	140484	422726	143294	15482	3751719	3205	116238	0	0	N
20140727Q117	1406827713	6908108	138071	141154	423902	144023	15411	3735237	3361	104998	0	0	N
20140727Q118	1406830694	6819154	134841	140642	416803	141239	14761	3605204	3504	101468	0	0	N
20140727Q119	1406833672	6877045	134778	138662	415781	142362	15439	3743195	3407	100060	0	0	N
20140727Q120	1406836647	6798002	132649	135350	407209	140351	14497	3536139	3381	97409	0	0	N
20140727Q121	1406839622	6811912	134071	139117	413489	141046	15091	3649188	3476	96531	0	0	N
20140727Q122	1406842596	6792440	131379	133523	400613	139969	14622	3593075	3600	95204	0	0	N
20140727Q123	1406845568	6791555	130589	134842	401322	140296	14570	3535265	3266	94689	0	0	N
20140727Q124	1406848541	6863908	130356	133984	401735	140472	14600	3577531	3346	95254	0	0	N
20140727Q125	1406851512	6819928	130444	132061	397670	140292	14566	3527513	3383	92506	0	0	N
20140727Q126	1406854484	6840262	128947	131413	396712	139934	14562	3538947	3266	91979	0	0	N
20140727Q127	1406857456	6833965	128350	130055	392099	139252	14679	3558637	3563	90571	0	0	N
20140727Q128	1406860427	6933490	128214	133316	394518	140495	14117	3462437	3210	91719	0	0	N
20140727Q129	1406863401	6857995	127954	130100	390836	139434	14330	3447968	3096	91315	0	0	N
20140727Q130	1406866372	6921745	126856	132011	388876	139648	14080	3413060	3242	88494	0	0	N
20140727Q131	1406869342	6873042	126645	130342	387196	138906	14289	3478424	3145	88641	0	0	N
20140727Q132	1406872314	6930242	126585	129139	384787	139352	14181	3465072	3011	87827	0	0	N
20140727Q133	1406875287	6953861	125816	131155	387248	140225	14088	3445622	3180	87495	0	0	N
20140727Q134	1406878262	7055155	126197	127536	382974	140758	14284	3442655	3001	86959	0	0	N
20140727Q135	1406881240	7286635	129765	136707	397684	144855	14022	3427239	3174	87783	0	0	N
20140727Q136	1406884220	6999069	126985	129262	386258	140168	14245	3472758	3231	84810	0	0	N
20140727Q137	1406887203	7137466	127715	127249	384598	142875	14245	3439872	3134	84929	0	0	N
20140727Q138	1406890185	7186799	127914	129019	387061	142553	13752	3389350	3159	85031	0	0	N
20140727Q139	1406893166	7108952	126741	127909	382952	140909	13879	3392010	3146	84521	0	0	N
20140727Q140	1406896151	7268258	128289	130306	387462	143364	14148	3447383	3125	83296	0	0	N
20140727Q141	1406899135	7145784	126252	127323	380260	141309	13858	3380299	2912	81583	0	0	N
20140727Q142	1406902122	7205525	127402	123714	378394	141871	13790	3369341	2846	80820	0	0	N
20140727Q143	1406905108	7248148	128126	127120	384797	142809	14178	3431474	3030	79070	0	0	N
20140727Q144	1406908095	7356328	128737	127955	385105	144915	13777	3385518	3076	78274	0	0	N
20140727Q145	1406911081	7380223	128506	129024	384829	144330	13807	3383909	2974	79810	0	0	N
20140727Q146	1406914067	7313113	125982	126843	378303	142898	13736	3328873	2813	76820	0	0	N
20140727Q147	1406917053	7326815	126245	123823	374748	142674	13530	3274934	2812	76077	0	0	N
20140727Q148	1406920035	7180955	121933	122892	365673	139816	13213	3192941	2680	77068	0	0	N
20140727Q149	1406923015	7195111	121816	122833	365212	139156	13217	3205105	2690	73842	0	0	N
20140727Q150	1406925994	7194562	120122	123363	361770	139594	13133	3161500	2543	73958	0	0	N
20140727Q151	1406928970	7277211	120759	120298	359950	139839	13213	3193999	2478	74090	0	0	N
20140727Q152	1406931943	7211907	119740	120178	357182	138180	12667	3120921	2784	72298	0	0	N
20140727Q153	1406934917	7229568	118742	119084	353791	138270	12989	3145666	2575	72399	0	0	N
20140727Q154	1406937893	7220355	117774	118847	352347	138512	12651	3130389	2605	71874	0	0	N
20140727Q155	1406940868	7223401	116647	118989	349603	137845	12775	3079616	2527	70748	0	0	N
20140727Q156	1406943842	7275524	117317	117203	349459	138008	12670	3124663	2415	69195	0	0	N
20140727Q157	1406946817	7261438	116497	114278	344734	138198	12704	3052929	2513	68136	0	0	N
20140727Q158	1406949790	7273428	115527	116915	344689	137344	12384	3003017	2438	67642	0	0	N
20140727Q159	1406952762	7336119	115705	114134	343615	138484	12739	3090656	2516	67600	0	0	N
20140727Q160	1406955736	7373351	115508	116172	344831	138065	12531	3037818	2673	66704	0	0	N
20140727Q161	1406958710	7429493	115583	112946	341414	139243	12400	2995182	2624	66848	0	0	N
20140727Q162	1406961684	7403742	115074	115113	343140	139086	12595	3042373	2489	67265	0	0	N
20140727Q163	1406964661	7433623	113849	116486	341283	138679	12448	3027962	2363	66937	0	0	N
20140727Q164	1406967639	7471639	115015	112425	337863	139313	12447	3038645	2402	65401	0	0	N
20140727Q165	1406970617	7338660	112682	114763	337440	137260	12358	2995141	2484	65429	0	0	N
20140727Q166	1406973596	7592589	114740	115351	340560	140845	12496	3060693	2400	65101	0	0	N
20140727Q167	1406976579	7641036	115261	116030	341464	141652	12468	3007382	2402	63216	0	0	N
20140727Q168	1406979563	7633489	115218	115772	341976	141177	12343	2991700	2500	64591	0	0	N
20140727Q169	1406982547	7651044	115730	114975	340369	141022	12339	2994099	2460	61629	0	0	N
20140727Q170	1406985530	7688053	116258	112885	340029	141925	12424	3021768	2569	62269	0	0	N
20140727Q171	1406988515	7690417	115262	111842	337078	141510	12282	2971758	2366	61394	0	0	N
20140727Q172	1406991500	7706956	115072	113349	337454	141758	12250	2975375	2550	61323	0	0	N
20140727Q173	1406994483	7788234	113742	111868	334264	142699	12362	3026347	2290	60224	0	0	N
20140727Q174	1406997470	7750853	113870	113195	334944	141353	12178	2912832	2354	60102	0	0	N
20140727Q175	1407000456	7728427	113417	113592	334046	141272	12168	2943213	2098	59793	0	0	N
20140727Q176	1407003439	7759806	112362	111030	329076	141243	12109	2961443	2209	58122	0	0	N
20140727Q177	1407006422	7723078	112435	107509	325888	140136	12077	2920891	2247	57248	0	0	N



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140727Q178	1407009402	7676157	111640	107762	323385	139368	11877	2878566	2372	57314	0	0	N
20140727Q179	1407012380	7652836	109227	107110	318620	139349	11554	2809399	2326	57182	0	0	N
20140727Q180	1407015358	7575670	108451	108311	317619	137582	11624	2821422	2241	55784	0	0	N
20140727Q181	1407018336	7568652	107824	107355	315172	136914	11314	2786720	2100	55167	0	0	N
20140727Q182	1407021314	7601075	107995	103985	312803	137301	11728	2876837	1784	54115	0	0	N
20140727Q183	1407024294	7687808	107563	104385	311992	138141	11241	2755380	1906	54203	0	0	N
20140727Q184	1407027272	7687674	107882	104077	312185	138227	11339	2705169	2180	53295	0	0	N
20140727Q185	1407030250	7695790	105754	104537	307034	138131	10926	2679442	2255	53142	0	0	N
20140727Q186	1407033229	7718859	106288	105501	309860	138489	11461	2791678	1777	52777	0	0	N
20140727Q187	1407036204	7686193	104872	101639	303831	136988	11123	2700420	2013	53438	0	0	N
20140727Q188	1407039180	7709788	103495	104425	303314	137042	11289	2761511	2195	50798	0	0	N
20140727Q189	1407042157	7751088	104549	102088	302135	137549	11019	2652885	1919	51636	0	0	N
20140727Q190	1407045132	7692964	103551	100175	299315	136675	10873	2621476	1804	51010	0	0	N
20140727Q191	1407048108	7810370	104393	101052	299829	138801	10887	2595340	1885	50659	0	0	N
20140727Q192	1407051084	7851575	102453	101629	298940	138944	10845	2608766	1853	49686	0	0	N
20140727Q193	1407054061	7991244	106444	102889	306304	141219	11186	2729179	1745	49395	0	0	N
20140727Q194	1407057039	7864756	103775	99245	298237	138806	10956	2666897	2017	50064	0	0	N
20140727Q195	1407060019	7869806	103030	103357	301287	138633	10750	2642529	1637	48160	0	0	N
20140727Q196	1407062999	7978639	103267	102422	298514	140167	10722	2586480	1778	49933	0	0	N
20140727Q197	1407065979	7934806	102723	101488	297305	139740	10661	2606111	1747	49193	0	0	N
20140727Q198	1407068959	7942052	102615	99744	295377	139661	10565	2541628	1919	49651	0	0	N
20140727Q199	1407071939	7969975	102593	98872	294555	139834	10927	2661357	1756	48596	0	0	N
20140727Q200	1407074919	8052322	103300	101429	296383	140631	10525	2558546	1807	48007	0	0	N
20140727Q201	1407077899	7972932	102236	98133	291115	139047	10784	2575467	1526	46640	0	0	N
20140727Q202	1407080879	7992191	102704	98585	292940	140170	10950	2657940	1783	46017	0	0	N
20140727Q203	1407083857	7938541	100650	96077	286403	137986	10670	2566710	1536	44816	0	0	N
20140727Q204	1407086835	7973730	99747	96480	285601	138201	10322	2500007	1858	44053	0	0	N
20140727Q205	1407089814	7882339	98648	97964	284301	137673	10571	2561095	1505	44047	0	0	N
20140727Q206	1407092792	7991297	100018	95028	283316	138636	10261	2470117	1680	43132	0	0	N
20140727Q207	1407095768	7994678	99598	95138	283283	138976	10607	2534366	1428	44872	0	0	N
20140727Q208	1407098743	7937111	97163	97480	282532	137452	9995	2481796	1415	44844	0	0	N
20140727Q209	1407101719	7981595	95833	96246	278465	138057	10344	2469695	1646	45193	0	0	N
20140727Q210	1407104694	7854376	95204	94165	275116	135371	10436	2478115	2078	42621	0	0	N
20140727Q211	1407107667	8009981	96820	92768	276011	138154	10224	2507585	1621	44473	0	0	N
20140727Q212	1407110644	7896580	95764	91977	272763	136210	10105	2432504	1588	43075	0	0	N
20140727Q213	1407113618	8009410	94640	92255	270445	137022	9970	2368879	1767	40912	0	0	N
20140727Q214	1407116592	8015295	95244	90236	270440	137700	9703	2371865	1659	41108	0	0	N
20140727Q215	1407119564	8007212	94316	91856	268789	137313	9842	2364601	1431	41454	0	0	N
20140727Q216	1407122537	7889436	93583	93009	269811	135387	9722	2368188	1424	39523	0	0	N
20140727Q217	1407125509	8061323	93929	90710	268993	137853	9934	2414071	1474	41871	0	0	N
20140727Q218	1407128480	8063707	93725	92110	266175	137407	9880	2376396	1522	40534	0	0	N
20140727Q219	1407131452	8094874	92666	89307	263170	137661	9777	2387897	1436	40830	0	0	N
20140727Q220	1407134426	7794261	91901	87077	259263	133170	9468	2285246	1206	37185	0	0	N
20140727Q221	1407137403	8123969	92536	89898	263425	137556	9501	2293881	1289	37743	0	0	N
20140727Q222	1407140379	8145344	92469	90569	264631	137549	9806	2309715	1460	40913	0	0	N
20140727Q223	1407143357	8176269	92634	90109	263214	138688	9840	2353021	1720	39597	0	0	N
20140727Q224	1407146337	8198856	92035	92530	264030	138425	9809	2383070	1397	39294	0	0	N
20140727Q225	1407149317	8304148	93857	88995	264383	140027	10002	2443488	1264	37584	0	0	N
20140727Q226	1407152299	8323064	94270	89243	265239	140970	9781	2346219	1424	37330	0	0	N
20140727Q227	1407155281	8320335	94195	89413	265394	140312	9958	2417430	1326	38445	0	0	N
20140727Q228	1407158264	8295619	93670	92204	265265	140307	9518	2314804	1645	38427	0	0	N
20140727Q229	1407161247	8471546	94705	93800	270229	143324	10257	2467971	1412	37938	0	0	N
20140727Q230	1407164231	8427730	93733	91121	265656	142389	10030	2423051	1334	36505	0	0	N
20140727Q231	1407167213	8386008	92304	94079	265288	141557	9549	2310613	1221	34660	0	0	N
20140727Q232	1407170195	8329272	91505	89066	260016	140017	9465	2285353	1147	36760	0	0	N
20140727Q233	1407173173	8334713	91475	89616	258961	139523	9764	2343509	1094	36822	0	0	N
20140727Q234	1407176151	8321303	90541	89200	257520	139086	9505	2303862	1333	36255	0	0	N
20140727Q235	1407179127	8362822	91144	86190	255002	139743	9314	2265526	1378	37465	0	0	N
20140727Q236	1407182101	8303755	90046	85243	250912	138347	9408	2281615	1594	33681	0	0	N
20140727Q237	1407185076	8221564	87286	89917	251524	137788	9173	2226447	1143	35127	0	0	N
20140727Q238	1407188048	8323315	88132	87344	250174	138880	9201	2221486	1292	36680	0	0	N
20140727Q239	1407191020	8339082	87778	82799	244046	138579	8966	2156990	1240	35485	0	0	N
20140727Q240	1407193992	8202479	88059	81626	244105	136711	9004	2151819	1138	35017	0	0	N
20140727Q241	1407196964	8355139	88084	83796	246302	138647	9107	2193364	1089	36012	0	0	N
20140727Q242	1407199936	8289924	86135	82424	242220	137142	9189	2198308	1146	34813	0	0	N
20140727Q243	1407202906	8303054	96218	80198	243335	137923	9364	2220291	1054	34535	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140727Q244	1407205876	8246661	95799	80024	241802	136948	8805	2159165	1187	33872	0	0	N
20140727Q245	1407208846	8266335	84985	83747	240228	137066	8761	2097565	1284	31752	0	0	N
20140727Q246	1407211816	8244450	84471	79728	235768	136510	9216	2188419	1091	33868	0	0	N
20140727Q247	1407214787	8273780	84096	80464	236020	136489	9197	2198466	1126	32003	0	0	N
20140727Q248	1407217754	8280983	83270	84892	236907	136871	8540	2028647	1077	30441	0	0	N
20140727Q249	1407220723	8183860	83191	82213	233753	135989	8779	2063732	1124	31154	0	0	N
20140727Q250	1407223693	8158022	83258	80913	232838	134859	8828	2144113	1246	31214	0	0	N
20140727Q251	1407226662	8189009	83259	77024	229520	135096	8620	2084891	1124	32402	0	0	N
20140727Q252	1407229634	8210762	82486	79058	229559	135289	8496	2047550	1228	32521	0	0	N
20140727Q253	1407232609	8322804	85206	80522	234110	137197	8903	2113502	1314	30190	0	0	N
20140727Q254	1407235584	8283572	82737	80917	230665	136149	8277	2029552	810	29953	0	0	N
20140727Q255	1407238557	8325775	84062	76750	229018	137038	8167	1939794	1282	29545	0	0	N
20140727Q256	1407241530	8279861	84469	80046	233874	136037	8872	2106077	1297	30705	0	0	N
20140727Q257	1407244503	8316313	83864	76481	228356	136931	8072	1962065	1376	28182	0	0	N
20140727Q258	1407247479	8291484	93132	79849	231443	136016	8301	2022892	1190	28588	0	0	N
20140727Q259	1407250455	8334379	83625	77522	229368	136574	8595	2002190	1125	26275	0	0	N
20140727Q260	1407253429	8137222	81672	77089	224366	134276	8642	2050095	1030	29163	0	0	N
20140727Q261	1407256404	8279912	82542	77361	226892	135254	8481	2023444	1048	31655	0	0	N
20140727Q262	1407259377	8313652	82029	77264	226476	135808	8486	2018359	1097	27691	0	0	N
20140727Q263	1407262349	8394202	81655	78181	226738	137356	8360	2042524	1046	28970	0	0	N
20140727Q264	1407265320	8396948	91318	75551	228700	136751	8556	2026632	943	29801	0	0	N
20140727Q265	1407268287	8228247	89866	75080	223040	134632	8342	1971486	1003	30035	0	0	N
20140727Q266	1407271255	8327712	79667	76232	221563	135912	8196	1994495	1133	29206	0	0	N
20140727Q267	1407274224	8322116	79845	75329	223310	135842	8085	2020750	1072	29597	0	0	N
20140727Q268	1407277192	8258489	79223	76627	219632	134269	8351	1983903	1036	29451	0	0	N
20140727Q269	1407280158	8336524	83699	68181	218547	135502	8240	1994206	957	30233	0	0	N
20140727Q270	1407283125	8379993	87692	72464	219813	136228	8439	2029058	939	28056	0	0	N
20140727Q271	1407286091	8374140	87108	73443	220811	136375	8480	2023506	1245	29464	0	0	N
20140727Q272	1407289056	8417896	86260	72472	219247	136534	7832	1895583	927	27027	0	0	N
20140727Q273	1407292023	8400249	82485	65205	214190	135525	8052	1924080	1241	28833	0	0	N
20140727Q274	1407294988	8391147	85832	72029	216882	135742	7575	1819553	998	25558	0	0	N
20140727Q275	1407297954	8472490	82657	69489	217040	137347	8496	2034681	1062	27847	0	0	N
20140727Q276	1407300920	8477048	83597	69441	215765	136730	7844	1887611	918	28140	0	0	N
20140727Q277	1407303887	8351409	84302	69180	211707	135209	8282	1936536	919	27314	0	0	N
20140727Q278	1407306852	8294053	75247	71161	208076	134094	7534	1820452	835	26834	0	0	N
20140727Q279	1407309821	8395448	84271	69946	211741	135345	7908	1909834	1049	24896	0	0	N
20140727Q280	1407312782	8272524	77417	62714	204957	133341	7919	1911931	881	24795	0	0	N
20140727Q281	1407315748	8428048	83105	68124	208582	135821	7829	1827871	553	25171	0	0	N
20140727Q282	1407318722	8609410	80965	68532	213519	138486	8007	1858377	894	24116	0	0	N
20140727Q283	1407321696	8563506	81677	68619	212442	137348	8175	1920589	892	24622	0	0	N
20140727Q284	1407324673	8640849	85354	70414	213896	138947	7602	1804415	889	26147	0	0	N
20140727Q285	1407327650	8655750	85059	69257	213413	139121	7991	1910082	832	24992	0	0	N
20140727Q286	1407330628	8816841	85776	69890	215156	141391	8157	1936503	1000	24753	0	0	N
20140727Q287	1407333607	8813465	85077	68324	213679	141499	8087	1893703	518	24995	0	0	N
20140727Q288	1407336587	8751609	83433	67921	211111	140342	7940	1922140	783	26078	0	0	N
20140727Q289	1407339567	8736562	85006	70350	212770	139866	7971	1949234	950	25768	0	0	N
20140727Q290	1407342545	8755034	84390	69623	212145	139265	7909	1863882	950	23283	0	0	N
20140727Q291	1407345521	8607414	83817	68410	208461	138616	7835	1848086	839	27489	0	0	N
20140727Q292	1407348498	8604833	78797	64554	205564	137783	7561	1810209	831	23264	0	0	N
20140727Q293	1407351472	8687629	83578	67855	207189	138914	7758	1805212	954	25501	0	0	N
20140727Q294	1407354443	8550136	83842	68772	206787	137389	7644	1844338	832	24052	0	0	N
20140727Q295	1407357415	8458286	82965	68543	204772	136260	7306	1790517	742	24261	0	0	N
20140727Q296	1407360385	8596144	82472	67903	203242	137281	7841	1886230	778	24994	0	0	N
20140727Q297	1407363356	8470725	80859	65019	198759	135199	7460	1768408	1251	22649	0	0	N
20140727Q298	1407366323	8520945	79327	61204	197212	136103	7544	1820490	608	24253	0	0	N
20140727Q299	1407369292	8524085	80955	65508	198389	135894	7665	1822818	616	23581	0	0	N
20140727Q300	1407372261	8498069	79632	62510	197321	135471	7248	1764093	903	21233	0	0	N
20140727Q301	1407375228	8570216	80700	65986	198484	136484	7417	1745877	988	25149	0	0	N
20140727Q302	1407378196	8518984	77803	63071	194570	135027	7358	1771150	839	21124	0	0	N
20140727Q303	1407381164	8437342	77406	63169	193205	133835	7062	1654701	866	22386	0	0	N
20140727Q304	1407384132	8453226	79863	65503	195360	135004	7238	1707528	884	23148	0	0	N
20140727Q305	1407387100	8575345	71577	60344	191773	134883	7146	1714020	823	20604	0	0	N
20140727Q306	1407390069	8623504	72887	58391	192205	136359	7386	1748571	981	20996	0	0	N
20140727Q307	1407393038	8576583	70424	67189	192755	135787	7550	1760288	664	22926	0	0	N
20140727Q308	1407396009	8553948	78351	63032	191137	135256	7135	1703390	723	21919	0	0	N
20140727Q309	1407398980	8665775	78584	63382	192333	137344	7398	1746322	555	21559	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140727Q310	1407401952	8824845	78850	62390	193707	139349	7189	1703989	808	20468	0	0	N
20140727Q311	1407404925	8712337	72698	59584	192123	137546	7037	1673873	942	21222	0	0	N
20140727Q312	1407407899	8763121	78617	61893	191428	138237	7329	1698904	680	20865	0	0	N
20140727Q313	1407410872	8770957	78534	64032	192686	138540	7165	1745953	622	21127	0	0	N
20140727Q314	1407413848	8797535	79850	64341	194168	138562	6790	1645000	745	21487	0	0	N
20140727Q315	1407416825	8815165	80348	64539	193945	138295	7242	1764372	649	20833	0	0	N
20140727Q316	1407419803	8798511	78724	61911	191369	139141	6951	1645264	635	21312	0	0	N
20140727Q317	1407422782	8907336	80345	65477	196067	140294	7189	1731548	746	22117	0	0	N
20140727Q318	1407425763	8821791	80982	66265	195859	138444	7067	1668840	669	22042	0	0	N
20140727Q319	1407428741	8831400	78547	63243	191987	139457	6956	1655722	406	19091	0	0	N
20140727Q320	1407431719	8819934	76778	58262	189041	138431	7014	1675149	438	18524	0	0	N
20140727Q321	1407434697	8777378	78249	61861	189478	138329	7079	1677982	633	20481	0	0	N
20140727Q322	1407437671	8734412	70960	57033	185777	137340	6881	1594346	477	19147	0	0	N
20140727Q323	1407440641	8503620	76592	63240	184994	134457	6906	1658420	597	19737	0	0	N
20140727Q324	1407443610	8365923	69025	55794	177347	130919	6771	1633023	783	19058	0	0	N
20140727Q325	1407446575	8479576	66592	58988	176716	132917	6733	1606075	575	18850	0	0	N
20140727Q326	1407449542	8535923	65473	59652	176981	133608	6708	1590382	551	17988	0	0	N
20140727Q327	1407452507	8503971	72684	54860	175637	132147	6769	1603084	595	18037	0	0	N
20140727Q328	1407455474	8515134	74637	59077	177363	133552	6734	1613373	559	18795	0	0	N
20140727Q329	1407458438	8499857	73622	58997	176477	133418	7069	1687554	584	16661	0	0	N
20140727Q330	1407461404	8536428	72126	56604	173823	132968	6646	1571599	470	16859	0	0	N
20140727Q331	1407464370	8514193	71629	54236	174775	133137	6795	1567816	526	15049	0	0	N
20140727Q332	1407467334	8537135	72492	56401	172462	132688	6366	1523966	545	16485	0	0	N
20140727Q333	1407470298	8524176	72753	57985	172890	132659	6494	1546558	448	15774	0	0	N
20140727Q334	1407473263	8565915	72700	56799	172687	133352	6382	1550638	541	14807	0	0	N
20140727Q335	1407476230	8435511	63399	59762	170260	131948	6249	1487545	614	16188	0	0	N
20140727Q336	1407479196	8602138	73317	61056	174560	134176	6423	1531412	387	15068	0	0	N
20140727Q337	1407482162	8728632	73554	57610	174557	135280	6766	1631535	369	16098	0	0	N
20140727Q338	1407485132	8761827	73303	58201	174316	135582	6676	1588953	387	15706	0	0	N
20140727Q339	1407488106	8872542	74585	60803	178963	137472	6898	1642161	531	17503	0	0	N
20140727Q340	1407491083	8944609	73414	57025	175691	138419	6663	1617909	523	15866	0	0	N
20140727Q341	1407494060	8888355	73608	56875	175897	137232	6735	1605149	361	16145	0	0	N
20140727Q342	1407497038	8921708	74196	58880	177852	137707	6728	1569843	408	15263	0	0	N
20140727Q343	1407500019	9075062	75894	61897	181951	140301	6727	1599861	373	15236	0	0	N
20140727Q344	1407502999	9018908	75731	60347	180487	139388	6505	1539981	286	15821	0	0	N
20140727Q345	1407505981	9180485	75172	60596	182251	141994	7111	1687448	428	15291	0	0	N
20140727Q346	1407508963	9209621	75389	58636	181208	142379	6755	1602000	523	16384	0	0	N
20140727Q347	1407511943	9101839	74387	58504	179823	140303	6885	1616173	363	13029	0	0	N
20140727Q348	1407514923	8996953	69109	54757	176772	139193	6808	1592532	398	14703	0	0	N
20140727Q349	1407517903	9035636	74108	59949	178502	140274	6902	1664172	404	13728	0	0	N
20140727Q350	1407520882	8979227	72714	56582	174495	139205	6490	1562184	357	13978	0	0	N
20140727Q351	1407523859	8918335	71436	55468	171598	137866	6405	1500408	339	14451	0	0	N
20140727Q352	1407526833	8779673	66787	53707	169952	135422	6697	1539072	531	15418	0	0	N
20140727Q353	1407529805	8770793	71310	58308	170686	136233	6397	1534358	268	15214	0	0	N
20140727Q354	1407532778	8873361	72055	58043	172033	136945	6530	1547320	309	13790	0	0	N
20140727Q355	1407535749	8827573	69602	54909	168003	137030	6314	1471503	538	12592	0	0	N
20140727Q356	1407538720	8854963	70933	57953	169500	136959	6205	1459045	602	14302	0	0	N
20140727Q357	1407541689	8824872	71179	55817	168253	136325	6509	1520306	338	15305	0	0	N
20140727Q358	1407544660	8782552	69269	53176	164829	135144	6432	1519469	384	12789	0	0	N
20140727Q359	1407547629	8858409	69947	55593	166568	137445	6499	1550589	301	15129	0	0	N
20140727Q360	1407550599	8851890	70421	54336	165684	136164	6131	1480978	450	14959	0	0	N
20140727Q361	1407553574	8834235	70119	53807	164456	135846	6206	1489155	423	13159	0	0	N
20140727Q362	1407556546	8760543	70844	57020	166973	135308	6339	1513278	626	13688	0	0	N
20140727Q363	1407559518	8828495	70149	54817	164473	135648	6211	1459601	464	15292	0	0	N
20140727Q364	1407562490	8788718	66738	53104	161940	134705	6364	1510572	445	14546	0	0	N
20140727Q365	1407565462	8773240	68367	51683	160732	134854	6465	1564620	404	13972	0	0	N
20140727Q366	1407568434	8867166	68240	52090	160655	135648	6016	1417570	541	15466	0	0	N
20140727Q367	1407571407	8907322	66222	49405	161468	136635	6382	1476271	715	13318	0	0	N
20140727Q368	1407574378	8930468	69403	52155	160767	136409	6390	1507108	258	14084	0	0	N
20140727Q369	1407577353	8820486	69655	55821	162877	135320	6184	1441234	154	13478	0	0	N
20140727Q370	1407580327	8902033	70512	56791	163908	136653	6144	1457940	259	14202	0	0	N
20140727Q371	1407583300	8931027	70153	54108	162777	136882	6187	1445688	348	13402	0	0	N
20140727Q372	1407586275	8925369	69053	52874	160488	136122	5888	1363298	366	12763	0	0	N
20140727Q373	1407589250	9010541	68905	52859	160309	137913	5939	1435069	371	11650	0	0	N
20140727Q374	1407592224	9113302	71049	55020	164933	139774	6087	1422923	467	11266	0	0	N
20140727Q375	1407595200	8862607	69528	56409	162487	136481	6278	1480429	322	11481	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140727Q376	1407598177	8961012	69869	56475	161244	137015	6320	1430366	503	12119	0	0	N
20140727Q377	1407601153	8895889	68821	53499	159436	136569	6006	1463582	390	13936	0	0	N
20140727Q378	1407604130	8972325	70942	58269	163385	137450	6090	1413234	174	11854	0	0	N
20140727Q379	1407607106	8899963	69115	55193	159887	136208	5929	1431219	117	13915	0	0	N
20140727Q380	1407610077	8766945	68789	57022	160628	134351	6161	1451934	372	13823	0	0	N
20140727Q381	1407613047	8719943	67162	54218	154887	132884	5770	1358806	314	10753	0	0	N
20140727Q382	1407616015	8766698	67376	54842	154846	134393	5765	1398837	318	12875	0	0	N
20140727Q383	1407618984	8793484	69043	58188	157015	134746	5828	1401020	335	14369	0	0	N
20140727Q384	1407621952	8751736	66547	52935	152605	133624	5840	1369748	323	10479	0	0	N
20140727Q385	1407624918	8778058	66689	53279	153608	133740	5806	1416516	307	13210	0	0	N
20140727Q386	1407627884	8723271	59703	50517	153291	133309	5691	1353428	394	11862	0	0	N
20140727Q387	1407630849	8768748	65533	53041	150950	133483	6039	1449794	368	11900	0	0	N
20140727Q388	1407633815	8852062	66796	53062	152207	135023	5618	1346052	432	12522	0	0	N
20140814Q002	1408033457	8887933	22767	10395	14647	114494	1048	143345	0	1151	0	0	N
20140814Q003	1408036423	9915158	28007	13407	21452	128132	1402	228556	0	1378	0	0	N
20140814Q004	1408039390	9862475	28735	14108	23268	128549	1544	250892	0	-135	0	0	N
20140814Q005	1408042356	9864550	28863	14296	23379	128110	1616	263505	0	1611	0	0	N
20140814Q006	1408045322	9823605	28827	14648	24156	127142	1618	275199	0	600	0	0	N
20140814Q007	1408048288	9788479	33107	17120	28775	127613	1704	285622	0	1143	0	0	N
20140814Q008	1408051252	9712535	29808	15094	26041	127181	1795	293432	0	1270	0	0	N
20140814Q009	1408054216	9711026	28376	15714	26537	126986	1884	301978	0	852	0	0	N
20140814Q010	1408057182	9768250	29177	15730	27163	128274	1852	312230	0	1212	0	0	N
20140814Q011	1408060146	9769071	31547	16537	28578	127772	1901	317811	0	1635	0	0	N
20140814Q012	1408063110	9749070	32091	17583	30368	128194	1986	325647	0	1574	0	0	N
20140814Q013	1408066076	9755881	29974	16606	29298	127882	1952	333247	0	1306	0	0	N
20140814Q014	1408069040	9770598	34463	17313	31617	128989	1990	337824	0	1750	0	0	N
20140814Q015	1408072006	9703090	35194	18207	32648	127196	2055	341789	0	768	0	0	N
20140814Q016	1408074970	9700086	32954	18057	32333	127493	2122	346550	0	983	0	0	N
20140814Q017	1408077936	9753257	34703	17184	31697	127959	2067	352561	0	1221	0	0	N
20140814Q018	1408080902	9759828	35374	17561	32748	128363	2021	356537	0	1411	0	0	N
20140814Q019	1408083869	9878782	33198	18835	33877	130253	2151	364894	0	-726	0	0	N
20140814Q020	1408086834	9896666	34846	17448	33095	130461	2158	367092	0	1152	0	0	N
20140814Q021	1408089801	9771953	34271	19564	34752	128875	2187	366590	0	1394	0	0	N
20140814Q022	1408092767	11805010	28930	5799	3566	149581	91	-46	0	1868	0	0	V
20140814Q023	1408095735	11632080	31559	5461	3172	147350	21	348	0	-1280	0	0	V
20140814Q024	1408098703	12155260	46216	7660	6790	154276	39	187	0	1654	0	0	V
20140814Q025	1408101671	11903230	28300	6120	3541	150381	-38	43	0	-195	0	0	V
20140814Q026	1408104636	11932680	30747	7141	6200	150879	7	-432	0	772	0	0	V
20140814Q027	1408107603	9758726	33575	17693	33731	129073	2042	382185	0	2177	0	0	N
20140814Q028	1408110571	9832440	36376	19753	36944	130209	2311	387725	0	1071	0	0	N
20140814Q029	1408113538	9784879	31841	18478	34554	129592	2281	392122	0	2113	0	0	N
20140814Q030	1408116503	9849206	36044	17871	35075	130101	2276	392575	0	1558	0	0	N
20140814Q031	1408119469	9808274	35905	20801	37957	129792	2335	394473	0	2422	0	0	N
20140814Q032	1408122435	9800050	32455	18475	35018	129697	2190	398467	0	2371	0	0	N
20140814Q033	1408125400	9768846	34509	18605	35624	129430	2212	396801	0	81	0	0	N
20140814Q034	1408128363	9806054	34254	18271	35309	129384	2270	396681	0	1642	0	0	N
20140814Q035	1408131328	9734336	33749	18306	36034	128838	2226	398605	0	-143	0	0	N
20140814Q036	1408134291	9763446	37695	20526	38626	129694	2277	398812	0	2512	0	0	N
20140814Q037	1408137255	9747227	31808	18977	35568	128885	2178	401702	0	632	0	0	N
20140814Q038	1408140219	9755507	35338	18857	36895	129416	2273	402800	0	1805	0	0	N
20140814Q039	1408143183	9828686	36534	21197	39457	130423	2327	406979	0	1931	0	0	N
20140814Q040	1408146148	9807419	35807	20005	38428	129706	2297	406282	0	2720	0	0	N
20140814Q041	1408149109	9800747	34726	18582	36378	128891	2416	406921	0	2606	0	0	N
20140814Q042	1408152074	9862058	33347	18928	36698	130031	2385	413989	0	3230	0	0	N
20140814Q043	1408155039	9817441	31933	19071	36605	130195	2410	411806	0	2286	0	0	N
20140814Q044	1408158000	9785821	34925	18605	36827	129448	2378	411713	0	1378	0	0	N
20140814Q045	1408160963	9785573	35484	20342	38736	129667	2398	414295	0	2317	0	0	N
20140814Q046	1408163925	9801955	37031	20978	39683	130154	2394	413425	0	-407	0	0	N
20140814Q047	1408166887	9818990	34737	19204	37744	130519	2399	414810	0	524	0	0	N
20140814Q048	1408169848	9798374	34943	18814	37280	130312	2383	416693	0	-74	0	0	N
20140814Q049	1408172812	9833119	36582	21388	40086	130178	2369	419578	0	1795	0	0	N
20140814Q050	1408175774	9728128	36422	20436	39562	129085	2353	414351	0	1804	0	0	N
20140814Q051	1408178738	9794385	35970	19947	38938	130041	2359	419883	0	2450	0	0	N
20140814Q052	1408181700	9779271	36311	20761	39874	129628	2300	418755	0	2508	0	0	N
20140814Q053	1408184665	9853584	36083	20366	39601	130570	2356	423336	0	494	0	0	N
20140814Q054	1408187627	9924912	34928	19673	38578	131651	2420	425614	0	1206	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20140814Q055	1408190589	9782 610	34 496	18 752	37 281	129 785	2364	422 336	0	1193	0	0	N
20140814Q056	1408193554	9822 746	36 578	19 519	38 838	130 556	2458	423 131	0	-156	0	0	N
20140814Q057	1408196517	9843 893	35 712	19 233	38 630	131 024	2497	428 721	0	790	0	0	N
20140814Q058	1408199479	9902 136	37 184	19 498	39 427	131 067	2440	431 782	0	1020	0	0	N
20140814Q059	1408202443	9794 839	37 738	21 359	41 383	130 282	2449	428 494	0	-959	0	0	N
20140814Q060	1408205407	9831 772	35 672	19 532	38 933	130 639	2433	428 013	0	1317	0	0	N
20140814Q061	1408208371	9863 547	37 232	21 563	41 258	130 916	2354	429 869	0	1435	0	0	N
20140814Q062	1408211333	9661 186	37 364	19 717	39 673	128 387	2391	427 325	0	2961	0	0	N
20140814Q063	1408214298	9634 934	34 403	18 794	37 764	128 453	2393	426 689	0	553	0	0	N
20140814Q064	1408217260	9701 281	34 627	19 223	38 111	129 137	2449	424 236	0	-434	0	0	N
20140814Q065	1408220221	9680 638	37 789	18 428	39 146	128 768	2420	425 711	0	-108	0	0	N
20140814Q066	1408223183	9728 719	37 193	18 695	39 002	129 744	2453	427 304	0	1057	0	0	N
20140814Q067	1408226146	9797 955	38 264	21 324	41 813	131 071	2546	431 505	0	2290	0	0	N
20140814Q068	1408229108	9625 734	35 101	18 800	38 123	128 123	2335	426 556	0	-154	0	0	N
20140814Q069	1408232070	9764 081	36 415	19 241	39 190	130 129	2421	431 706	0	-211	0	0	N
20140814Q070	1408235032	9690 569	36 039	19 680	39 507	129 777	2425	432 439	0	717	0	0	N
20140814Q071	1408237994	9679 246	37 564	18 887	39 303	129 105	2369	427 655	0	-6	0	0	N
20140814Q072	1408240957	9719 884	33 051	19 440	38 621	129 408	2362	430 712	0	1640	0	0	N
20140814Q073	1408243919	9724 416	36 282	18 455	38 815	130 019	2337	435 204	0	1877	0	0	N
20140814Q074	1408246882	9615 353	38 263	20 449	41 271	128 072	2345	429 920	0	155	0	0	N
20140814Q075	1408249844	9651 036	35 480	18 371	38 353	128 815	2431	432 103	0	2609	0	0	N
20140814Q076	1408252808	9785 174	36 673	19 551	39 853	130 675	2438	439 052	0	656	0	0	N
20140814Q077	1408255772	9607 102	36 753	20 752	41 060	127 690	2511	433 832	0	-281	0	0	N
20140814Q078	1408258737	9733 725	36 294	19 424	39 846	129 983	2368	438 152	0	2530	0	0	N
20140814Q079	1408261701	9767 055	38 087	20 525	41 580	130 408	2518	438 168	0	2791	0	0	N
20140814Q080	1408264667	9807 160	36 731	18 591	39 936	131 229	2506	443 867	0	214	0	0	V
20140814Q081	1408267631	9714 787	36 700	19 413	40 041	129 936	2526	442 065	0	420	0	0	V
20140814Q082	1408270596	9735 426	36 747	20 212	40 774	130 090	2573	441 599	0	1717	0	0	V
20140814Q083	1408273558	9738 685	38 328	20 687	41 970	130 302	2532	441 376	0	3180	0	0	V
20140814Q084	1408276526	9715 238	38 505	21 152	42 566	129 823	2531	441 756	0	1834	0	0	V
20140814Q085	1408279491	9878 923	38 893	22 061	43 429	132 108	2472	447 302	0	1580	0	0	N
20140814Q086	1408282457	9903 838	38 830	20 292	42 076	132 124	2439	453 826	0	797	0	0	N
20140814Q087	1408285421	9825 124	36 136	19 723	40 477	131 116	2517	450 268	0	1546	0	0	N
20140814Q088	1408288385	9763 516	38 251	19 892	41 658	130 588	2506	447 637	0	3309	0	0	N
20140814Q089	1408291349	9771 952	38 965	21 378	43 190	130 951	2467	448 163	0	2841	0	0	N
20140814Q090	1408294313	9741 721	39 348	20 828	42 781	130 501	2541	446 071	0	1581	0	0	N
20140814Q091	1408297277	9711 012	38 085	19 418	40 901	129 915	2504	445 165	0	1402	0	0	N
20140814Q092	1408300241	9698 930	34 980	19 598	40 419	130 240	2509	447 247	0	1688	0	0	N
20140814Q093	1408303206	9757 121	40 527	20 592	43 584	131 171	2558	451 962	0	1021	0	0	N
20140814Q094	1408306170	9659 825	38 397	20 060	41 705	129 757	2446	446 390	0	2537	0	0	N
20140814Q095	1408309133	9608 559	38 622	19 319	41 066	128 765	2438	444 585	0	2693	0	0	N
20140814Q096	1408312098	9595 128	39 390	19 531	41 584	128 415	2487	445 684	0	1183	0	0	N
20140814Q097	1408315064	9673 561	37 028	19 131	40 133	129 926	2423	448 260	0	2629	0	0	N
20140814Q098	1408318028	9666 614	39 034	20 343	42 964	129 916	2543	449 016	0	1731	0	0	N
20140814Q099	1408320994	9701 709	38 027	20 222	41 599	130 072	2589	447 010	0	2492	0	0	N
20140814Q100	1408323958	9614 712	35 505	19 061	39 569	129 186	2498	450 032	0	275	0	0	N
20140814Q101	1408326924	9625 883	37 388	19 351	41 001	129 222	2515	450 677	0	772	0	0	N
20140814Q102	1408329888	9617 405	38 687	19 073	41 263	129 117	2437	448 232	0	815	0	0	N
20140814Q103	1408332852	9673 210	38 039	20 236	42 308	130 284	2437	452 818	0	685	0	0	N
20140814Q104	1408335816	9583 900	37 859	19 370	41 172	128 288	2595	449 164	0	29	0	0	N
20140814Q105	1408338782	9601 083	37 710	19 284	41 429	128 810	2483	454 105	0	324	0	0	N
20140814Q106	1408341746	9820 993	39 698	18 882	41 871	132 265	2544	458 367	0	1391	0	0	N
20140814Q107	1408344712	9734 982	38 418	19 550	42 134	131 205	2546	458 458	0	2071	0	0	N
20140814Q108	1408347678	9742 113	39 377	20 554	43 104	130 370	2515	461 197	0	2235	0	0	N
20140814Q109	1408350645	9867 435	39 107	19 411	42 038	132 479	2590	465 512	0	1485	0	0	N
20141014Q001	1413318649	61 404	973	157	485	33 282	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q002	1413321656	123 430	34	1500	1608	30 379	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q003	1413324664	123 005 000	154 113	15 620	17 722	1519 355	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q004	1413327672	146 738 600	174 142	16 040	18 336	1803 326	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q005	1413330682	141 103 500	176 932	16 361	18 975	1750 516	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q006	1413333690	131 478 600	171 325	16 070	18 586	1634 880	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q007	1413336700	147 461 700	181 242	19 746	21 076	1851 564	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q008	1413339710	151 701 100	182 459	19 789	20 872	1899 880	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q009	1413342718	140 275 000	178 620	19 225	20 369	1763 400	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q010	1413345727	142 800 400	183 392	19 895	21 359	1789 183	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q011	1413348736	130 164 700	174 785	18 375	20 195	1631 228	0	0	0	0	0	0	V



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141014Q012	1413351747	151364300	185162	21161	21757	1895837	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q013	1413354756	122669500	169446	18975	20468	1532413	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q014	1413357767	135339200	179033	19020	20533	1700784	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q015	1413360778	75957380	680701	392586	814357	1076526	43672	7651355	2112	68227	0	0	N
20141014Q016	1413363790	79157100	713367	411718	866611	1118690	45568	8057483	1577	63968	0	0	N
20141014Q017	1413366805	78073660	705050	406481	857061	1101908	45280	8006309	1537	61336	0	0	N
20141014Q018	1413369817	79257440	721224	414130	885851	1116954	45921	8192863	4995	68302	0	0	N
20141014Q019	1413372831	75624180	703318	404402	869410	1069381	45276	8115907	3477	70044	0	0	N
20141014Q020	1413375843	77815650	709951	410325	880960	1098261	45350	8186394	1621	71750	0	0	N
20141014Q021	1413378857	78906610	721830	420125	904943	1112355	46451	8390320	216	63808	0	0	N
20141014Q022	1413381869	76890900	670538	386438	825568	1077804	43645	7844864	2320	72891	0	0	N
20141014Q023	1413384884	79387360	740772	435604	951460	1122526	47565	8704348	2578	79139	0	0	N
20141014Q024	1413387895	78084870	731389	427520	937175	1103798	47160	8681666	2864	82103	0	0	N
20141014Q025	1413390907	78475100	747292	433429	965499	1112748	48148	8918139	1250	81358	0	0	N
20141014Q026	1413393920	76828230	739340	439930	970436	1094570	47948	8923236	1627	75675	0	0	N
20141014Q027	1413396931	79136570	777630	455635	1029702	1130232	50320	9349398	2925	90674	0	0	N
20141014Q028	1413399944	77809920	748045	437019	984419	1107047	48880	9074531	2188	91585	0	0	N
20141014Q029	1413402954	77780990	754688	449768	1010305	1107445	49743	9318330	545	85773	0	0	N
20141014Q030	1413405963	78140740	737685	440145	977960	1109803	48211	9002142	1095	81970	0	0	N
20141014Q031	1413408974	78085150	751730	444960	1003229	1111051	49095	9160731	2802	78506	0	0	N
20141014Q032	1413411984	76613300	751734	445148	1008164	1094933	49536	9256908	1770	94875	0	0	N
20141014Q033	1413414994	75132560	739453	441364	998664	1074079	49238	9245615	1814	85862	0	0	N
20141014Q034	1413418004	78939530	767800	460252	1040808	1126209	50274	9445294	3289	78275	0	0	N
20141014Q035	1413421013	78142520	775458	453333	1042876	1116778	50706	9503994	2264	88403	0	0	N
20141014Q036	1413424024	76327720	764940	451788	1038448	1093264	50329	9514005	1677	89427	0	0	N
20141014Q037	1413427034	76427400	760736	455845	1037703	1094587	50213	9445885	3823	93233	0	0	N
20141014Q038	1413430044	75906700	765088	457533	1056489	1090136	50663	9603980	1751	93673	0	0	N
20141014Q039	1413433055	76376850	777810	473176	1083971	1100016	50979	9737609	2780	97682	0	0	N
20141014Q040	1413436064	77413220	777328	474320	1086588	1112548	51356	9849184	5223	95421	0	0	N
20141014Q041	1413439075	76167410	767826	462144	1070108	1094461	50705	9665192	1248	91748	0	0	N
20141014Q042	1413442087	76344940	777144	469919	1093957	1100214	51843	9893888	1412	83235	0	0	N
20141014Q043	1413445098	80261780	805261	477664	1122111	1152339	52869	10079400	1866	99497	0	0	N
20141014Q044	1413448113	78574520	814237	493966	1158573	1135711	53613	10301220	6088	95561	0	0	N
20141014Q045	1413451126	77777470	800086	481975	1132374	1119624	53200	10231780	2930	103329	0	0	N
20141014Q046	1413454139	76821490	805346	478651	1138095	1111977	53055	10248220	1367	100335	0	0	N
20141014Q047	1413457154	76821630	813495	487803	1162488	1114447	53290	10246160	4065	100055	0	0	N
20141014Q048	1413460165	77304520	812852	492389	1168842	1120932	53629	10348090	4711	125295	0	0	N
20141014Q049	1413463179	76712860	806610	483579	1154275	1112336	53770	10411880	1933	105937	0	0	N
20141014Q050	1413466193	77074970	792074	477466	1136329	1112399	52725	10212330	5720	92195	0	0	N
20141014Q051	1413469206	77956470	817145	492870	1180689	1128742	53882	10522110	1443	109836	0	0	N
20141014Q052	1413472219	78047220	832669	496991	1201613	1131493	54571	10613900	2119	94067	0	0	N
20141014Q053	1413475233	77441580	828749	488387	1191697	1124995	53995	10532270	2241	115505	0	0	N
20141014Q054	1413478245	76116100	812724	492010	1184640	1104311	53987	10478230	1063	104848	0	0	N
20141014Q055	1413481256	75890140	824588	494404	1203764	1105514	55253	10869600	4849	112609	0	0	N
20141014Q056	1413484265	76825650	792967	548290	1241729	1121894	55383	10891940	3695	115417	0	0	N
20141014Q057	1413487276	76722420	833137	510086	1241528	1119859	55221	10827030	4497	102784	0	0	N
20141014Q058	1413490286	76655210	838043	511678	1250232	1121824	55620	10962990	3865	112086	0	0	N
20141014Q059	1413493295	76503970	840498	511405	1260396	1116818	55843	11012940	4245	113877	0	0	N
20141014Q060	1413496303	75920600	846329	511065	1264744	1113690	55485	10946800	4624	109119	0	0	N
20141014Q061	1413499314	75925090	848211	518430	1281075	1114408	56096	11147290	5432	121857	0	0	N
20141014Q062	1413502324	76348620	855143	524728	1301587	1119414	57007	11347510	2298	114035	0	0	N
20141014Q063	1413505334	75648940	845102	518889	1291570	1111577	56389	11225260	3691	126822	0	0	N
20141014Q064	1413508343	75453160	851023	521423	1302834	1110351	56456	11225610	4710	108278	0	0	N
20141014Q065	1413511352	75262640	859994	529137	1333382	1111370	57612	11539280	4683	146712	0	0	N
20141014Q066	1413514362	75607090	865994	533082	1344685	1114969	58142	11706860	1262	118850	0	0	N
20141014Q067	1413517370	75630560	867904	536467	1356358	1118494	58288	11785650	3093	133538	0	0	N
20141014Q068	1413520378	75202950	871798	544418	1378616	1114894	57821	11694050	6592	139831	0	0	N
20141014Q069	1413523387	74865360	868609	543344	1376423	1109500	58505	11834300	2643	136955	0	0	N
20141014Q070	1413526397	75249250	884330	549229	1400485	1118130	58636	11840490	4061	137389	0	0	N
20141014Q071	1413529406	75581340	884446	555793	1416670	1124573	59185	12094580	3049	137556	0	0	N
20141014Q072	1413532416	75191460	893289	562086	1435865	1120529	59152	12037740	4073	126021	0	0	N
20141014Q073	1413535426	74664920	885019	557193	1437846	1113235	60037	12312270	2914	147087	0	0	N
20141014Q074	1413538436	74148060	845685	606934	1456427	1108782	60353	12407180	5227	136108	0	0	N
20141014Q075	1413541447	72908260	883050	556610	1437634	1091927	59103	12128890	4482	139144	0	0	N
20141014Q076	1413544455	74693650	888958	570853	1465154	1116518	60107	12423210	5194	149272	0	0	N
20141014Q077	1413547463	74958530	915142	576316	1508216	1123306	61052	12664500	3907	129718	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141014Q078	1413550471	75 257 080	910 683	575 420	1 507 907	1 128 730	60 462	12 514 190	7176	152 970	0	0	N
20141014Q079	1413553480	73 959 070	915 605	580 592	1 529 569	1 111 385	61 221	12 780 190	3730	148 260	0	0	N
20141014Q080	1413556491	73 458 830	952 577	618 667	1 653 934	1 120 610	64 408	13 680 410	5174	163 742	0	0	N
20141014Q081	1413559499	73 847 920	939 338	602 593	1 615 346	1 120 156	62 760	13 200 320	2326	158 745	0	0	N
20141014Q082	1413562508	71 214 070	904 611	585 827	1 552 419	1 081 544	60 632	12 786 690	1623	162 074	0	0	N
20141014Q083	1413565515	71 314 530	910 876	578 229	1 549 717	1 081 290	60 969	12 949 990	3025	168 136	0	0	N
20141014Q084	1413568521	73 828 660	934 490	611 780	1 632 113	1 119 747	62 610	13 355 650	6435	156 872	0	0	N
20141014Q085	1413571527	73 015 990	942 723	612 431	1 652 702	1 113 378	62 495	13 357 700	6366	175 980	0	0	N
20141014Q086	1413574533	73 494 670	950 561	617 955	1 670 161	1 122 262	63 426	13 520 510	5595	158 277	0	0	N
20141014Q087	1413577539	73 334 430	960 365	630 213	1 712 620	1 123 315	65 128	14 110 880	4374	171 064	0	0	N
20141014Q088	1413580546	71 686 940	957 758	630 706	1 723 506	1 102 778	64 811	14 004 710	5802	169 588	0	0	N
20141014Q089	1413583551	73 334 710	974 962	631 719	1 741 433	1 125 998	64 508	13 858 590	3864	180 235	0	0	N
20141014Q090	1413586558	72 956 870	974 837	647 720	1 775 547	1 125 604	65 886	14 392 300	5024	168 917	0	0	N
20141014Q091	1413589564	72 480 730	985 267	658 748	1 818 397	1 122 667	66 995	14 707 060	6776	189 460	0	0	N
20141014Q092	1413592570	72 154 130	984 530	656 166	1 817 533	1 117 495	66 195	14 528 210	5619	173 920	0	0	N
20141014Q093	1413595573	72 879 610	999 571	662 666	1 844 097	1 129 731	66 717	14 625 340	5385	179 922	0	0	N
20141014Q094	1413598580	72 192 510	1 002 431	681 129	1 899 945	1 127 297	67 411	15 014 240	5474	199 343	0	0	N
20141014Q095	1413601586	72 033 350	1 019 949	685 981	1 925 021	1 127 357	67 188	14 828 340	7517	202 461	0	0	N
20141014Q096	1413604590	72 356 280	1 012 847	688 686	1 935 428	1 131 270	69 936	15 714 910	5787	207 003	0	0	N
20141014Q097	1413607596	71 694 930	1 024 023	699 914	1 975 264	1 127 382	68 136	15 271 030	6706	207 742	0	0	N
20141014Q098	1413610600	71 660 280	1 034 581	717 603	2 023 822	1 129 864	69 457	15 641 650	6230	215 285	0	0	N
20141014Q099	1413613604	71 763 790	1 041 017	715 929	2 046 654	1 132 533	69 534	15 774 860	5700	217 909	0	0	N
20141014Q100	1413616608	71 229 500	1 043 605	718 898	2 054 691	1 127 198	69 011	15 569 030	7371	215 829	0	0	N
20141014Q101	1413619614	70 056 670	1 037 879	721 321	2 063 752	1 113 005	69 526	15 807 620	7582	208 274	0	0	N
20141014Q102	1413622618	70 492 970	1 041 899	738 140	2 095 774	1 122 770	69 655	15 795 990	8976	210 498	0	0	N
20141014Q103	1413625625	70 630 980	1 063 307	747 632	2 147 668	1 128 740	70 908	16 252 900	8645	215 237	0	0	N
20141014Q104	1413628631	72 631 620	1 079 457	763 459	2 199 582	1 157 833	72 060	16 485 230	7149	222 549	0	0	N
20141014Q105	1413631639	71 464 460	1 080 291	776 172	2 232 948	1 146 203	72 897	16 907 400	7203	221 725	0	0	N
20141014Q106	1413634644	70 656 260	1 084 751	787 398	2 275 625	1 138 679	72 856	16 985 810	7901	245 688	0	0	N
20141014Q107	1413637650	70 875 160	1 103 897	800 555	2 324 840	1 145 465	74 929	17 485 710	9686	244 777	0	0	N
20141014Q108	1413640658	69 946 550	1 083 709	787 011	2 287 506	1 131 761	72 314	16 755 480	8681	244 479	0	0	N
20141014Q109	1413643664	69 807 280	1 095 595	800 371	2 328 728	1 133 893	72 869	17 022 500	9983	245 792	0	0	N
20141014Q110	1413646671	69 495 290	1 104 922	807 456	2 356 878	1 129 637	74 048	17 364 970	9307	255 847	0	0	N
20141014Q111	1413649679	69 367 830	1 109 541	808 632	2 375 159	1 129 738	73 251	17 124 240	10 034	251 037	0	0	N
20141014Q112	1413652684	69 041 510	1 102 347	822 886	2 400 514	1 128 104	74 238	17 482 660	9552	253 645	0	0	N
20141014Q113	1413655689	68 803 280	1 117 196	832 574	2 446 846	1 128 780	74 444	17 585 950	7596	261 959	0	0	N
20141014Q114	1413658693	68 633 710	1 126 735	845 797	2 491 728	1 129 231	74 904	17 786 100	8705	264 088	0	0	N
20141014Q115	1413661697	68 441 810	1 135 736	853 898	2 524 751	1 130 480	75 426	18 023 170	9636	274 027	0	0	N
20141014Q116	1413664702	68 657 330	1 150 500	875 278	2 593 293	1 138 081	76 549	18 408 870	10 702	267 265	0	0	N
20141014Q117	1413667706	68 130 910	1 152 682	876 967	2 603 939	1 132 234	77 399	18 470 040	10 658	287 582	0	0	N
20141014Q118	1413670712	68 314 460	1 160 720	899 400	2 662 105	1 138 359	77 665	18 693 900	12 597	283 652	0	0	N
20141014Q119	1413673717	67 501 230	1 160 312	902 705	2 684 151	1 129 420	78 305	18 908 400	11 954	293 482	0	0	N
20141014Q120	1413676722	67 514 830	1 167 212	922 600	2 727 546	1 132 793	78 771	19 122 060	13 436	299 032	0	0	N
20141014Q121	1413679725	67 204 330	1 187 439	933 504	2 782 471	1 131 896	78 797	19 109 720	12 629	310 762	0	0	N
20141014Q122	1413682732	66 409 350	1 180 348	928 143	2 773 266	1 119 553	78 175	19 033 670	12 517	309 846	0	0	N
20141014Q123	1413685738	67 356 400	1 203 740	956 170	2 854 942	1 138 876	80 297	19 564 030	12 890	325 488	0	0	N
20141014Q124	1413688741	66 374 440	1 195 270	963 731	2 868 930	1 126 774	81 377	19 940 030	13 987	303 523	0	0	N
20141014Q125	1413691748	65 993 960	1 243 691	941 345	2 917 344	1 125 902	80 070	19 579 140	14 379	323 153	0	0	N
20141014Q126	1413694752	66 034 940	1 208 693	980 614	2 936 203	1 126 217	81 784	20 143 540	17 642	333 072	0	0	N
20141014Q127	1413697758	65 631 310	1 216 979	995 541	2 983 747	1 124 964	81 646	20 143 500	14 775	340 273	0	0	N
20141014Q128	1413700764	65 610 460	1 234 778	1 009 508	3 037 330	1 128 032	81 772	20 130 010	15 492	340 002	0	0	N
20141014Q129	1413703770	65 669 090	1 244 493	1 030 494	3 090 116	1 132 474	84 140	20 816 440	16 432	350 515	0	0	N
20141014Q130	1413706778	66 586 560	1 261 275	1 044 015	3 152 116	1 149 762	84 698	20 986 150	16 092	364 087	0	0	N
20141014Q131	1413709786	63 429 720	1 237 278	1 045 338	3 135 781	1 107 909	83 683	20 719 420	15 788	372 494	0	0	N
20141014Q132	1413712793	66 193 690	1 301 935	1 100 672	3 322 937	1 157 033	85 014	21 076 390	17 065	368 694	0	0	N
20141014Q133	1413715798	65 553 500	1 274 481	1 110 147	3 316 397	1 148 567	87 254	21 756 520	20 163	373 414	0	0	N
20141014Q134	1413718806	64 578 820	1 283 509	1 103 967	3 322 774	1 136 612	85 460	21 283 700	20 904	372 946	0	0	N
20141014Q135	1413721815	65 363 380	1 281 608	1 116 436	3 357 357	1 148 167	87 854	22 119 960	21 526	387 259	0	0	N
20141014Q136	1413724823	64 781 160	1 281 697	1 116 453	3 364 717	1 141 747	86 161	21 495 020	19 042	387 660	0	0	N
20141014Q137	1413727833	64 512 360	1 284 322	1 139 754	3 416 702	1 143 126	86 773	21 630 800	20 924	400 889	0	0	N
20141014Q138	1413730841	64 105 950	1 294 600	1 147 733	3 452 564	1 138 745	89 870	22 675 730	21 117	404 327	0	0	N
20141014Q139	1413733849	63 868 280	1 305 872	1 158 414	3 491 411	1 138 430	88 755	22 214 730	22 060	402 831	0	0	N
20141014Q140	1413736853	64 469 540	1 312 400	1 172 758	3 530 029	1 149 237	88 553	22 246 420	21 431	411 053	0	0	N
20141014Q141	1413739859	61 828 230	1 265 710	1 129 343	3 397 495	1 106 393	87 133	21 874 360	19 716	410 742	0	0	N
20141014Q142	1413742868	63 574 190	1 313 110	1 181 482	3 565 844	1 139 666	90 377	22 786 050	22 451	421 576	0	0	N
20141014Q143	1413745873	64 192 310	1 320 239	1 196 464	3 600 038	1 150 005	90 159	22 705 620	24 493	423 171	0	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141014Q144	1413748879	63 803 400	1 322 849	1 212 533	3 651 948	1 148 868	90 111	22 623 910	23 613	420 994	0	0	N
20141014Q145	1413751885	63 845 460	1 322 270	1 219 771	3 673 479	1 152 221	90 177	22 665 400	26 102	442 373	0	0	N
20141014Q146	1413754892	65 132 620	1 358 153	1 254 965	3 783 584	1 176 082	94 065	23 753 310	24 458	438 485	0	0	N
20141014Q147	1413757898	64 082 870	1 339 909	1 242 198	3 747 544	1 161 455	92 634	23 343 580	27 493	446 694	0	0	N
20141014Q148	1413760903	63 479 820	1 332 002	1 238 530	3 737 887	1 152 337	92 090	23 196 980	25 100	452 516	0	0	N
20141014Q149	1413763909	63 539 540	1 333 221	1 242 312	3 756 434	1 155 569	94 398	23 911 490	24 924	449 498	0	0	N
20141014Q150	1413766916	62 856 260	1 325 885	1 248 890	3 765 705	1 147 673	92 194	23 227 600	24 011	460 442	0	0	N
20141014Q151	1413769922	64 728 710	1 326 713	1 235 216	3 739 149	1 167 892	93 489	23 629 640	26 467	459 777	0	0	N
20141014Q152	1413772928	65 048 850	1 322 889	1 246 353	3 756 561	1 173 757	91 134	22 937 430	25 858	466 088	0	0	N
20141014Q153	1413775934	63 154 920	1 315 720	1 249 983	3 764 368	1 150 958	92 859	23 397 380	25 093	473 554	0	0	N
20141014Q154	1413778940	63 062 270	1 324 886	1 251 684	3 791 331	1 151 404	92 721	23 377 510	27 041	469 800	0	0	N
20141014Q155	1413781946	63 577 670	1 334 923	1 267 249	3 834 224	1 162 348	93 995	23 672 120	27 898	477 594	0	0	N
20141014Q156	1413784954	62 959 890	1 305 644	1 243 855	3 757 792	1 148 676	92 843	23 424 860	26 890	460 788	0	0	N
20141014Q157	1413787961	61 664 930	1 294 822	1 224 550	3 714 340	1 129 017	92 050	23 213 470	26 566	455 563	0	0	N
20141014Q158	1413790971	63 083 780	1 301 514	1 241 959	3 744 364	1 149 988	92 672	23 294 410	23 261	473 122	0	0	N
20141014Q159	1413793978	62 130 520	1 287 956	1 231 152	3 715 882	1 134 392	92 327	23 363 450	23 841	472 212	0	0	N
20141014Q160	1413796987	62 914 600	1 301 952	1 239 381	3 748 825	1 146 271	92 304	23 213 590	23 697	452 446	0	0	N
20141014Q161	1413799995	62 465 300	1 304 227	1 242 269	3 763 495	1 143 554	92 976	23 488 760	24 920	470 497	0	0	N
20141014Q162	1413803004	62 756 840	1 301 029	1 233 471	3 749 566	1 145 223	91 873	23 082 260	24 929	487 093	0	0	N
20141014Q163	1413806015	62 492 490	1 279 923	1 238 624	3 732 282	1 140 710	92 877	23 450 630	22 675	484 213	0	0	N
20141014Q164	1413809024	62 800 710	1 299 402	1 235 797	3 750 482	1 146 812	91 826	23 069 770	23 585	470 630	0	0	N
20141014Q165	1413812035	63 453 320	1 299 759	1 248 637	3 772 104	1 155 320	93 914	23 632 910	24 269	469 967	0	0	N
20141014Q166	1413815044	62 631 660	1 291 592	1 238 202	3 739 141	1 142 453	91 902	23 087 500	21 171	475 280	0	0	N
20141014Q167	1413818056	62 625 820	1 293 337	1 242 394	3 754 012	1 144 797	93 045	23 309 110	22 662	456 076	0	0	N
20141014Q168	1413821065	62 801 110	1 292 484	1 238 156	3 750 090	1 146 275	93 647	23 589 030	20 785	459 852	0	0	N
20141014Q169	1413824075	60 678 370	1 268 629	1 227 313	3 700 876	1 115 130	90 139	22 628 900	21 989	458 797	0	0	N
20141014Q170	1413827084	62 298 450	1 275 330	1 217 878	3 686 366	1 133 677	91 126	22 921 500	19 045	460 918	0	0	N
20141014Q171	1413830091	62 100 310	1 282 412	1 236 660	3 732 806	1 135 012	92 210	23 180 690	23 058	471 594	0	0	N
20141014Q172	1413833098	63 260 700	1 296 079	1 253 236	3 774 814	1 152 801	93 838	23 530 820	22 356	459 852	0	0	N
20141014Q173	1413836107	61 370 130	1 260 150	1 228 789	3 688 098	1 122 441	91 389	22 915 820	20 632	457 524	0	0	N
20141014Q174	1413839116	61 638 210	1 276 654	1 228 638	3 713 872	1 127 338	92 335	23 199 470	20 652	466 566	0	0	N
20141014Q175	1413842123	62 464 020	1 287 570	1 236 818	3 735 457	1 139 798	93 681	23 586 760	20 370	462 789	0	0	N
20141014Q176	1413845131	63 110 500	1 289 376	1 245 367	3 743 392	1 148 481	91 802	22 997 320	21 143	458 992	0	0	N
20141014Q177	1413848139	62 499 050	1 283 044	1 246 361	3 745 931	1 141 339	92 718	23 322 600	21 797	468 884	0	0	N
20141014Q178	1413851147	62 642 840	1 286 267	1 243 184	3 747 875	1 143 467	93 467	23 465 940	22 136	459 307	0	0	N
20141014Q179	1413854154	63 030 920	1 292 808	1 245 678	3 763 094	1 149 915	93 364	23 418 080	20 290	463 842	0	0	N
20141014Q180	1413857162	61 916 090	1 280 618	1 235 819	3 726 138	1 132 083	93 317	23 347 880	18 260	450 102	0	0	N
20141014Q181	1413860170	63 209 760	1 298 480	1 244 591	3 768 287	1 152 802	94 388	23 669 730	20 556	458 569	0	0	N
20141014Q182	1413863177	63 586 930	1 291 086	1 254 444	3 774 578	1 158 323	92 788	23 085 190	18 138	461 516	0	0	N
20141014Q183	1413866187	62 591 260	1 290 074	1 248 903	3 765 841	1 142 527	94 572	23 745 340	19 438	465 021	0	0	N
20141014Q184	1413869194	62 791 500	1 293 084	1 240 792	3 751 582	1 145 702	93 659	23 410 180	19 430	450 363	0	0	N
20141014Q185	1413872204	63 074 520	1 294 172	1 250 882	3 774 718	1 150 767	93 471	23 374 260	21 888	453 596	0	0	N
20141014Q186	1413875213	61 164 160	1 277 625	1 235 462	3 720 701	1 123 105	91 728	22 866 250	17 298	456 131	0	0	N
20141014Q187	1413878224	63 249 440	1 315 760	1 260 355	3 818 473	1 156 972	94 504	23 569 530	18 981	459 938	0	0	N
20141014Q188	1413881235	64 157 360	1 314 575	1 274 905	3 840 459	1 168 850	96 378	24 084 510	18 969	462 831	0	0	N
20141014Q189	1413884244	146 578 600	149 464	17 225	16 568	1 832 455	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q190	1413887256	148 207 700	152 972	16 664	15 781	1 857 281	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q191	1413890269	147 864 100	159 930	17 436	17 234	1 867 523	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q192	1413893282	67 200 360	831 880	1 023 372	3 094 383	1 165 730	96 300	20 666 990	14 006	397 443	0	0	N
20141014Q193	1413896295	67 476 150	841 505	1 034 027	3 140 240	1 167 683	95 776	20 623 080	13 739	376 546	0	0	N
20141014Q194	1413899306	67 366 370	832 342	1 026 610	3 117 473	1 160 705	95 817	20 687 220	17 173	372 347	0	0	N
20141014Q195	1413902321	68 194 440	833 793	1 025 710	3 113 680	1 169 875	95 543	20 646 050	17 809	369 019	0	0	N
20141014Q196	1413923987	67 384 990	821 279	994 261	3 028 184	1 142 634	89 599	20 093 120	13 716	329 724	0	0	N
20141014Q197	1413926967	67 656 280	814 011	996 179	3 033 057	1 139 345	90 962	20 086 740	13 760	321 986	0	0	N
20141014Q198	1413929947	68 056 240	812 312	992 524	3 028 697	1 142 362	91 292	20 131 320	10 824	336 351	0	0	N
20141014Q199	1413932925	148 303 400	155 864	16 511	16 021	1 839 170	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q200	1413935901	142 793 100	156 860	16 827	16 749	1 781 909	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q201	1413938878	143 499 300	162 144	16 525	17 283	1 798 169	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q202	1413941853	63 684 680	1 276 440	1 228 949	3 681 647	1 161 546	94 334	23 108 880	14 559	390 903	0	0	N
20141014Q203	1413944828	64 613 750	1 290 424	1 235 912	3 716 490	1 173 183	91 936	22 782 460	16 586	402 064	0	0	N
20141014Q204	1413947802	64 800 810	1 289 949	1 222 608	3 707 446	1 169 743	93 074	23 194 580	14 607	402 694	0	0	N
20141014Q205	1413950773	142 445 700	155 452	16 237	16 080	1 782 384	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q206	1413953746	144 480 000	161 415	16 809	17 594	1 809 523	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q207	1413956720	144 788 400	165 302	16 572	16 556	1 810 160	0	0	0	0	0	0	V
20141014Q208	1413959694	60 535 370	2 110 129	1 636 696	4 808 113	1 194 108	95 609	25 969 190	18 102	474 821	0	0	N
20141014Q209	1413962670	59 775 530	2 082 717	1 602 663	4 730 357	1 173 224	93 479	25 493 440	15 052	457 935	0	0	N



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141014Q210	1413965647	59 846 120	2087 831	1619 918	4777 900	1174 448	94 982	26 126 750	16 548	478 334	0	0	N
20141014QB01	1413994933	183 009 400	180 260	22 687	20 527	2255 930	0	0	0	0	0	0	V
20141014QB02	1413997911	180 338 700	185 348	23 633	22 114	2234 805	0	0	0	0	0	0	V
20141014QB03	1414000887	184 272 500	193 063	23 272	21 706	2298 250	0	0	0	0	0	0	V
20141014QB04	1414003860	68 807 200	787 645	1 254 932	3 824 941	1 151 703	98 413	18 772 200	14 360	370 153	0	0	N
20141014QB05	1414006834	69 470 710	791 690	1 258 074	3 842 388	1 153 775	98 222	18 781 120	11 737	360 738	0	0	N
20141014QB06	1414009809	69 069 550	775 636	1 245 423	3 804 681	1 141 314	96 631	18 578 310	13 373	336 113	0	0	N
20141014QB07	1414012782	68 337 410	765 515	1 233 769	3 770 933	1 126 687	95 436	18 368 570	13 165	331 990	0	0	N
20141014QB08	1414015754	181 594 800	204 274	18 305	21 255	2247 355	0	0	0	0	0	0	V
20141014QB09	1414018726	178 812 400	206 039	19 277	22 066	2224 223	0	0	0	0	0	0	V
20141014QB10	1414021697	182 931 500	209 623	20 032	23 409	2283 509	0	0	0	0	0	0	V
20141014QB11	1414024667	64 811 670	1 469 240	1 519 195	4 799 985	1 171 890	97 646	22 318 390	14 257	359 908	0	0	N
20141014QB12	1414027637	64 044 470	1 370 520	1 585 317	4 764 729	1 153 796	96 223	22 126 780	13 604	367 099	0	0	N
20141014QB13	1414030607	64 555 770	1 469 798	1 493 724	4 776 543	1 155 007	95 157	21 974 140	13 433	369 420	0	0	N
20141014QB14	1414033577	135 834 800	169 677	12 067	15 886	1 673 678	0	0	0	0	0	0	V
20141014QB15	1414036546	131 423 900	167 760	12 534	15 817	1 620 982	0	0	0	0	0	0	V
20141014QB16	1414039515	132 494 400	170 121	12 997	16 795	1 636 179	0	0	0	0	0	0	V
20141014QB17	1414042485	63 841 900	1 469 682	1 187 361	3 545 328	1 147 566	88 201	23 386 250	13 585	394 847	0	0	N
20141105Q001	1415210512	20 542 880	29 829	3 282	4 291	302 306	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q002	1415213519	110 482 100	100 470	20 712	18 571	1 380 337	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q003	1415216528	125 517 000	151 160	33 184	28 589	1 565 833	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q004	1415219535	145 461 900	172 942	32 668	28 970	1 821 094	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q005	1415222544	151 939 500	174 862	36 490	30 546	1 907 036	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q006	1415225552	150 584 100	177 232	35 946	30 512	1 890 428	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q007	1415228560	83 602 290	462 260	357 621	651 394	1 151 856	43 515	6 442 726	2517	-164	47 738	0	N
20141105Q008	1415231568	83 017 170	470 171	350 086	657 956	1 140 089	43 696	6 554 190	1496	-791	34 387	0	N
20141105Q009	1415234576	82 562 440	477 588	346 600	663 938	1 134 156	44 200	6 617 152	2750	-200	30 547	0	N
20141105Q010	1415237584	83 318 290	481 973	353 250	678 964	1 143 921	44 174	6 744 255	2865	-92	47 061	0	N
20141105Q011	1415240590	83 921 140	490 826	359 759	697 178	1 152 872	45 103	6 905 494	1928	577	39 670	0	N
20141105Q012	1415243596	82 991 280	486 883	360 132	706 688	1 142 168	45 462	7 007 844	2889	1186	43 338	0	N
20141105Q013	1415246602	82 556 070	496 779	371 183	723 953	1 139 346	46 077	7 132 860	2418	169	52 008	0	N
20141105Q014	1415249608	81 971 800	498 005	366 131	731 631	1 131 228	46 577	7 213 182	2755	433	52 565	0	N
20141105Q015	1415252614	82 739 320	491 140	375 334	738 933	1 143 146	46 546	7 264 012	2628	-400	59 770	0	N
20141105Q016	1415255621	81 253 630	494 346	373 499	746 870	1 123 931	46 774	7 333 331	3147	647	59 668	0	N
20141105Q017	1415258629	82 163 390	497 465	382 873	761 668	1 138 318	46 791	7 448 518	2309	-409	49 293	0	N
20141105Q018	1415261637	82 093 140	504 426	383 294	770 677	1 137 284	47 620	7 537 851	2643	311	67 232	0	N
20141105Q019	1415264648	82 082 460	508 788	379 813	778 063	1 139 060	47 425	7 607 954	2103	358	55 041	0	N
20141105Q020	1415267657	81 452 590	506 779	388 841	791 075	1 134 719	47 752	7 696 946	2462	1138	64 916	0	N
20141105Q021	1415270667	81 245 580	505 969	386 137	790 340	1 131 982	47 665	7 673 129	2030	1014	61 325	0	N
20141105Q022	1415273677	81 107 840	511 567	386 863	798 943	1 129 229	48 183	7 775 005	2312	171	49 263	0	N
20141105Q023	1415276687	80 558 560	511 796	391 013	810 346	1 123 783	48 333	7 870 104	1259	-525	57 908	0	N
20141105Q024	1415279697	80 936 420	521 098	389 832	819 965	1 128 609	49 126	7 967 996	2326	800	63 539	0	N
20141105Q025	1415282707	80 885 350	520 309	396 320	828 109	1 131 454	48 951	8 014 801	2491	-13	66 798	0	N
20141105Q026	1415285718	81 079 350	525 857	396 134	837 893	1 132 743	49 483	8 099 181	3081	652	59 450	0	N
20141105Q027	1415288727	80 498 550	523 501	401 685	847 743	1 126 522	49 771	8 173 541	2919	16	73 336	0	N
20141105Q028	1415291737	80 970 660	523 968	404 251	855 605	1 133 234	49 825	8 233 963	1901	-4	65 980	0	N
20141105Q029	1415294745	80 269 590	525 271	402 106	860 284	1 126 739	49 969	8 247 022	2133	-182	65 668	0	N
20141105Q030	1415297754	80 747 420	527 536	407 224	870 594	1 133 061	50 513	8 355 965	3420	768	71 551	0	N
20141105Q031	1415300761	80 120 420	526 767	406 722	876 333	1 127 404	50 431	8 407 818	2414	1585	76 796	0	N
20141105Q032	1415303768	80 443 010	526 957	414 537	888 340	1 129 910	50 861	8 481 223	2980	1608	88 187	0	N
20141105Q033	1415306773	80 030 450	538 933	408 978	894 606	1 127 112	51 148	8 549 469	2789	433	75 948	0	N
20141105Q034	1415309780	80 839 150	537 930	417 321	908 281	1 138 224	52 022	8 682 813	3348	382	71 544	0	N
20141105Q035	1415312786	80 656 190	541 050	420 994	918 388	1 138 279	52 447	8 745 134	2782	679	68 068	0	N
20141105Q036	1415315792	80 545 910	544 696	420 060	922 615	1 136 469	52 300	8 766 852	3326	1224	90 618	0	N
20141105Q037	1415318799	80 840 330	545 527	423 019	930 708	1 142 066	52 707	8 828 762	2538	-1	70 270	0	N
20141105Q038	1415321803	80 834 550	545 127	426 308	942 666	1 142 905	53 078	8 917 433	2558	878	69 548	0	N
20141105Q039	1415324810	80 409 020	550 129	426 215	947 053	1 137 652	53 027	8 966 756	3417	572	80 066	0	N
20141105Q040	1415327816	79 615 010	544 406	423 879	940 887	1 126 909	52 863	8 907 465	2823	1234	84 340	0	N
20141105Q041	1415330822	80 640 490	549 971	430 392	956 656	1 141 846	53 284	9 020 169	2169	435	78 387	0	N
20141105Q042	1415333829	80 592 450	558 319	428 590	967 710	1 142 718	53 753	9 092 325	1635	352	85 006	0	N
20141105Q043	1415336834	79 874 970	554 909	436 667	977 653	1 134 130	54 143	9 185 858	2030	1319	100 778	0	N
20141105Q044	1415339843	80 084 100	562 586	438 488	993 107	1 139 557	54 542	9 309 191	3349	1305	84 887	0	N
20141105Q045	1415342850	80 636 320	560 516	435 014	987 911	1 146 143	54 576	9 260 314	2121	508	82 754	0	N
20141105Q046	1415345860	80 013 440	560 650	437 432	993 173	1 139 099	54 527	9 283 035	3037	867	86 144	0	N
20141105Q047	1415348868	79 795 820	557 028	437 833	995 739	1 137 046	54 878	9 307 033	3473	1810	83 758	0	N
20141105Q048	1415351878	80 266 890	561 809	442 859	1 005 819	1 145 314	54 838	9 368 025	3075	832	92 384	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141105Q049	1415354889	80035400	560930	446081	1014851	1141401	55794	9492836	2857	332	106744	0	N
20141105Q050	1415357899	79825630	562669	449575	1022601	1139999	55900	9515856	2585	743	88998	0	N
20141105Q051	1415360910	80193180	570779	448190	1030849	1146554	55953	9593853	2043	-147	93429	0	N
20141105Q052	1415363919	79852440	571199	449918	1034694	1141324	55960	9601835	2879	1218	91684	0	N
20141105Q053	1415366929	79770890	570577	448396	1036067	1141433	56361	9638795	2680	1071	81582	0	N
20141105Q054	1415369939	79545990	573519	453008	1048045	1140858	56282	9708936	2759	1710	107570	0	N
20141105Q055	1415372949	80033640	575654	461169	1064312	1147726	56931	9824549	2963	918	100113	0	N
20141105Q056	1415375960	78930840	571025	453452	1052795	1132092	56483	9772077	3474	1386	93078	0	N
20141105Q057	1415378967	79224210	573071	453212	1058766	1136435	56653	9808375	3525	1203	94528	0	N
20141105Q058	1415381975	78848750	572517	449977	1054344	1131495	56386	9726782	2484	475	104892	0	N
20141105Q059	1415384983	78723810	574589	457515	1069783	1131717	56661	9800446	2320	758	84303	0	N
20141105Q060	1415387991	79057310	578363	457468	1075296	1135871	56682	9858619	3666	1321	82229	0	N
20141105Q061	1415390997	78923950	580652	457379	1077723	1135415	56789	9862497	3716	981	90959	0	N
20141105Q062	1415394003	79056850	584595	462279	1092391	1139891	57382	9973714	3656	1064	96985	0	N
20141105Q063	1415397009	78802940	580864	461875	1092474	1135988	57254	10027480	3307	1085	103251	0	N
20141105Q064	1415400016	78819890	584859	461489	1101898	1137243	57407	10045070	2161	206	102299	0	N
20141105Q065	1415403022	78988260	589709	463121	1109804	1138197	57840	10114870	3676	1702	120380	0	N
20141105Q066	1415406027	78716430	594301	463298	1119130	1133878	57858	10166540	2582	449	98361	0	N
20141105Q067	1415409034	78145280	584591	466100	1115429	1126601	58031	10156430	2517	657	104790	0	N
20141105Q068	1415412040	79212440	589533	469819	1131834	1140721	58630	10367100	2468	644	107578	0	N
20141105Q069	1415415046	78681120	593877	473133	1146485	1135595	58934	10556080	2506	1453	107036	0	N
20141105Q070	1415418052	78777430	596443	479114	1159439	1139469	59032	10435180	4232	1594	101272	0	N
20141105Q071	1415421059	79060170	599423	482318	1166850	1141404	59136	10472130	2123	1254	117910	0	N
20141105Q072	1415424064	78749190	594428	479462	1160137	1135294	58634	10368410	3368	1396	114425	0	N
20141105Q073	1415427071	77973770	599235	480716	1174839	1126301	60112	10715090	3400	1365	110669	0	N
20141105Q074	1415430077	77640650	592953	482032	1177975	1122564	59818	10659540	4291	1507	109234	0	N
20141105Q075	1415433082	78043300	605699	482795	1186491	1130346	59818	10676180	2462	485	115637	0	N
20141105Q076	1415436086	77730540	594526	483031	1180325	1123755	59093	10604100	2387	1448	101997	0	N
20141105Q077	1415439093	77866570	597776	479239	1178300	1123513	58816	10484630	2403	939	102691	0	N
20141105Q078	1415442099	77382670	601536	483765	1192237	1121144	59347	10667100	2932	861	112294	0	N
20141105Q079	1415445105	77558420	616350	498179	1235688	1126630	61452	11080530	3500	1372	112330	0	N
20141105Q080	1415448111	78858020	616801	498609	1242055	1145015	61283	11095330	2425	1473	117640	0	N
20141105Q081	1415451117	78130310	618208	500370	1257843	1138082	62070	11260290	3267	1285	122250	0	N
20141105Q082	1415454122	77253550	618096	501351	1255739	1126642	61181	11091380	4681	2401	141498	0	N
20141105Q083	1415457129	79159490	627291	506735	1277709	1152573	62059	11257590	4666	1456	135137	0	N
20141105Q084	1415460135	76901000	621289	503678	1271111	1122990	61249	11141850	2985	1620	137833	0	N
20141105Q085	1415463141	78693500	627666	512875	1295865	1150351	62386	11370860	3940	1187	115817	0	N
20141105Q086	1415466145	80074690	632797	513935	1296931	1165554	61795	11240200	3107	963	141435	0	N
20141105Q087	1415469152	78508950	636997	522477	1333124	1149442	63533	11753600	3126	1281	149572	0	N
20141105Q088	1415472158	75072790	619191	501030	1281472	1101743	61644	11301690	3168	1581	132445	0	N
20141105Q089	1415475161	77628440	633894	517267	1324789	1138690	62667	11552250	2947	1538	131117	0	N
20141105Q090	1415478168	79025620	647882	535106	1376773	1162811	64599	11986810	2647	561	125089	0	N
20141105Q091	1415481174	78915620	653860	543686	1399608	1162925	65555	12097750	2879	384	152206	0	N
20141105Q092	1415484180	76229020	648366	538308	1394858	1128346	64787	12075510	3828	981	125106	0	N
20141105Q093	1415487186	75081670	634618	523202	1357975	1110661	64293	11987790	3088	849	127755	0	N
20141105Q094	1415490192	77317110	640229	525371	1362527	1138785	63843	11876500	4119	1592	128064	0	N
20141105Q095	1415493198	77846500	642226	527171	1366757	1146821	63584	11839620	3540	2031	132228	0	N
20141105Q096	1415496205	78153260	650025	543526	1409315	1153500	65916	12332770	3462	1463	142568	0	N
20141105Q097	1415499210	75764520	639079	529050	1380865	1121721	64086	11966600	3959	1047	142323	0	N
20141105Q098	1415502216	78434950	663725	555235	1454815	1161615	66374	12383450	3317	1302	137888	0	N
20141105Q099	1415505223	74499970	652958	547010	1440809	1112830	65940	12314450	3086	1043	142300	0	N
20141105Q100	1415508228	75470980	664588	554890	1465484	1126223	66775	12603580	4189	1911	135058	0	N
20141105Q101	1415511235	77597750	662324	554023	1467336	1153546	67089	12627710	3625	1136	140219	0	N
20141105Q102	1415514241	76347800	653293	555418	1458263	1137012	66630	12604590	3078	1709	165173	0	N
20141105Q103	1415517246	76990440	659312	556933	1475741	1145464	67515	12883530	3614	845	159931	0	N
20141105Q104	1415520253	76883940	659469	556556	1473839	1144922	66855	12661650	4354	2202	149493	0	N
20141105Q105	1415523259	77153760	664327	562947	1493333	1149621	67787	12819930	4107	3303	153424	0	N
20141105Q106	1415526265	76360340	657476	564627	1492597	1139643	67698	12915270	2688	1760	146647	0	N
20141105Q107	1415529271	76907170	677211	574032	1532779	1151272	68496	13024010	2521	716	142717	0	N
20141105Q108	1415532276	76575230	671549	570603	1520772	1147580	67672	12898480	4545	1881	154785	0	N
20141105Q109	1415535283	78559620	680709	583070	1565036	1176340	68383	13037800	4315	1423	162292	0	N
20141105Q110	1415538290	76895700	690118	582416	1581354	1155256	70121	13213520	4578	2068	156030	0	N
20141105Q111	1415541295	76758650	685429	589851	1590491	1154587	70988	13526980	4348	1449	159853	0	N
20141105Q112	1415544301	77042390	690844	594033	1609621	1160221	70280	13469110	4874	3031	172673	0	N
20141105Q113	1415547307	77275570	693086	599993	1627767	1165683	71274	13582790	5377	1356	155700	0	N
20141105Q114	1415550313	76694500	692925	595033	1626828	1157802	71231	13699200	4914	1971	155552	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141105Q115	1415553319	76 242 290	687 899	596 611	1 623 075	1 151 848	70 915	13 585 830	4023	1651	158 252	0	N
20141105Q116	1415556325	76 486 450	695 819	601 550	1 646 636	1 157 506	71 049	13 564 240	5026	2683	169 817	0	N
20141105Q117	1415559332	76 435 810	696 294	604 749	1 651 344	1 156 353	71 433	13 700 930	3453	952	176 516	0	N
20141105Q118	1415562337	76 481 090	710 471	619 383	1 704 865	1 162 184	72 913	14 073 980	4675	2557	190 941	0	N
20141105Q119	1415565344	75 939 780	704 125	613 746	1 687 012	1 153 746	71 941	13 932 520	4553	2205	168 249	0	N
20141105Q120	1415568347	76 144 790	703 706	615 419	1 695 145	1 157 593	72 404	13 960 220	4564	1107	173 787	0	N
20141105Q121	1415571354	75 798 840	706 513	616 541	1 702 888	1 154 070	73 410	14 279 930	3714	1678	179 302	0	N
20141105Q122	1415574360	75 797 350	702 406	621 636	1 706 314	1 153 946	71 789	13 885 210	4951	2396	194 290	0	N
20141105Q123	1415577365	75 623 240	702 051	620 044	1 711 311	1 152 635	73 368	14 258 530	4366	1501	179 775	0	N
20141105Q124	1415580372	74 692 640	702 996	617 678	1 718 579	1 141 575	72 610	14 105 040	5144	2235	178 993	0	N
20141105Q125	1415583376	75 905 450	717 397	625 534	1 740 384	1 159 052	73 187	14 197 400	4681	1625	171 894	0	N
20141105Q126	1415586382	75 378 030	712 763	626 369	1 740 682	1 151 915	73 351	14 273 260	4869	948	185 642	0	N
20141105Q127	1415589388	74 727 820	708 635	630 999	1 753 374	1 145 020	73 163	14 371 170	4845	2456	178 131	0	N
20141105Q128	1415592394	75 264 220	714 030	631 295	1 761 914	1 151 881	73 059	14 337 070	5957	2777	179 233	0	N
20141105Q129	1415595400	75 188 300	722 061	645 603	1 802 788	1 156 612	75 102	14 881 790	5341	2456	204 329	0	N
20141105Q130	1415598406	74 962 930	717 491	645 068	1 800 952	1 152 105	74 374	14 666 060	4646	1976	184 259	0	N
20141105Q131	1415601412	74 280 620	718 142	645 874	1 807 615	1 144 510	74 613	14 764 680	4173	1699	189 357	0	N
20141105Q132	1415604418	74 790 390	722 047	655 181	1 832 843	1 153 891	74 766	14 871 140	4976	2248	179 732	0	N
20141105Q133	1415607424	74 266 040	722 160	655 450	1 838 453	1 146 382	74 904	14 922 000	4616	3804	195 402	0	N
20141105Q134	1415610432	74 277 230	721 447	656 904	1 841 815	1 148 473	74 577	14 776 000	4260	1457	183 444	0	N
20141105Q135	1415613442	74 351 900	726 965	666 782	1 879 345	1 151 666	75 270	15 040 820	5296	2576	206 149	0	N
20141105Q136	1415616452	74 246 110	733 883	659 620	1 869 209	1 150 791	74 758	14 927 390	6137	2341	191 737	0	N
20141105Q137	1415619463	73 768 760	733 257	660 754	1 878 025	1 145 302	75 794	15 092 440	5488	2399	185 805	0	N
20141105Q138	1415622472	73 091 640	720 726	665 850	1 876 268	1 135 398	75 121	15 019 280	5242	1913	195 035	0	N
20141105Q139	1415625483	74 316 900	741 467	676 517	1 922 668	1 156 424	77 545	15 471 540	5419	2578	194 687	0	N
20141105Q140	1415628493	73 298 120	736 142	674 705	1 917 079	1 142 668	76 894	15 350 500	5375	3382	195 942	0	N
20141105Q141	1415631503	73 331 900	731 553	673 377	1 910 544	1 140 283	76 094	15 149 660	5146	2703	187 549	0	N
20141105Q142	1415634513	73 096 750	731 749	678 205	1 929 482	1 140 265	77 034	15 495 460	6372	1862	194 980	0	N
20141105Q143	1415637522	73 335 280	740 123	686 326	1 950 195	1 144 588	77 073	15 448 310	5440	1697	194 404	0	N
20141105Q144	1415640531	72 891 140	742 560	687 026	1 966 318	1 142 622	77 622	15 650 130	4870	2296	200 226	0	N
20141105Q145	1415643539	72 822 650	740 544	686 284	1 967 849	1 139 838	76 994	15 475 510	4885	1492	194 763	0	N
20141105Q146	1415646547	73 139 630	743 219	698 242	1 991 033	1 145 598	77 592	15 705 260	5151	2476	203 787	0	N
20141105Q147	1415649555	72 527 500	740 974	696 697	1 993 851	1 138 126	77 998	15 809 300	4609	2350	200 335	0	N
20141105Q148	1415652563	73 282 270	754 627	708 560	2 042 540	1 152 513	80 502	16 450 940	5100	2968	208 681	0	N
20141105Q149	1415655572	72 888 790	754 836	714 181	2 060 859	1 150 433	79 888	16 365 450	5170	2614	207 505	0	N
20141105Q150	1415658580	72 943 070	761 984	714 797	2 062 662	1 150 149	78 347	16 005 980	5418	2398	238 548	0	N
20141105Q151	1415661587	72 401 610	752 704	722 728	2 076 148	1 146 643	80 457	16 647 960	6057	2694	213 321	0	N
20141105Q152	1415664594	71 861 760	753 286	721 287	2 083 637	1 139 225	79 893	16 393 420	5128	2311	221 526	0	N
20141105Q153	1415667600	72 617 270	764 066	725 171	2 104 663	1 151 515	79 222	16 209 420	5406	2440	219 685	0	N
20141105Q154	1415670605	72 513 590	771 032	733 947	2 132 160	1 152 428	80 557	16 613 340	5514	2777	213 425	0	N
20141105Q155	1415673614	72 258 190	767 056	736 789	2 135 958	1 150 216	80 422	16 607 620	5347	1867	211 710	0	N
20141105Q156	1415676622	72 029 530	768 677	736 582	2 140 466	1 149 125	80 889	16 782 570	5753	2159	223 114	0	N
20141105Q157	1415679628	72 281 470	769 089	745 828	2 169 858	1 153 047	81 741	16 899 420	5083	1645	228 868	0	N
20141105Q158	1415682636	72 508 950	771 550	750 954	2 179 309	1 156 755	80 347	16 512 640	5865	2613	210 481	0	N
20141105Q159	1415685645	72 050 750	776 207	755 358	2 197 753	1 152 126	81 748	16 892 290	5824	2048	247 301	0	N
20141105Q160	1415688652	71 732 200	777 293	752 561	2 197 646	1 147 771	80 909	16 792 230	4789	2808	222 492	0	N
20141105Q161	1415691661	71 315 810	778 348	756 194	2 207 368	1 146 256	81 852	16 967 850	6486	3244	222 510	0	N
20141105Q162	1415694670	71 532 330	786 131	764 630	2 242 932	1 150 883	82 654	17 249 630	6753	2676	233 310	0	N
20141105Q163	1415697681	71 463 440	781 538	768 862	2 249 389	1 148 607	82 874	17 281 640	6378	1922	229 151	0	N
20141105Q164	1415700692	72 043 370	791 614	782 483	2 291 432	1 162 152	84 132	17 441 620	5653	2698	247 744	0	N
20141105Q165	1415703705	71 589 610	797 826	784 829	2 303 926	1 156 417	83 467	17 366 740	7009	4358	245 806	0	N
20141105Q166	1415706714	71 772 930	790 381	779 174	2 292 762	1 158 024	83 656	17 308 430	5970	3269	227 468	0	N
20141105Q167	1415709726	71 710 050	820 301	769 649	2 328 769	1 160 514	84 099	17 449 320	5705	2651	234 374	0	N
20141105Q168	1415712736	70 885 940	811 692	770 407	2 326 275	1 150 550	84 491	17 644 460	7573	2930	237 680	0	N
20141105Q169	1415715748	71 780 030	819 046	771 821	2 339 433	1 163 240	84 897	17 716 380	7005	3791	233 857	0	N
20141105Q170	1415718760	71 276 280	803 753	799 229	2 365 301	1 158 306	84 923	17 712 840	6934	2699	239 046	0	N
20141105Q171	1415721773	71 475 650	825 088	787 164	2 391 859	1 163 732	87 306	18 402 690	6852	3495	260 300	0	N
20141105Q172	1415724784	71 168 330	808 174	809 283	2 397 609	1 160 453	85 747	17 884 170	5245	3231	247 335	0	N
20141105Q173	1415727797	71 126 560	806 510	814 258	2 410 865	1 161 107	86 445	18 010 180	6372	2678	248 435	0	N
20141105Q174	1415730807	70 744 330	825 742	794 360	2 418 769	1 155 645	88 030	18 549 120	6535	2939	257 511	0	N
20141105Q175	1415733815	71 391 310	845 958	799 858	2 460 624	1 166 787	86 612	18 059 790	6126	3164	254 643	0	N
20141105Q176	1415736826	70 696 120	813 215	828 810	2 462 306	1 159 869	86 448	18 139 740	6269	2942	251 398	0	N
20141105Q177	1415739833	70 889 410	817 519	832 559	2 473 361	1 163 365	86 393	18 106 600	6898	3263	262 960	0	N
20141105Q178	1415742843	71 168 290	822 322	841 395	2 504 232	1 169 843	87 906	18 489 070	7278	3134	283 212	0	N
20141105Q179	1415745854	70 907 220	828 146	846 011	2 529 994	1 168 153	91 419	19 509 050	6152	3131	283 615	0	N
20141105Q180	1415748861	70 600 640	851 522	825 419	2 537 726	1 164 919	88 635	18 704 590	6923	2977	254 005	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141105Q181	1415751873	70579350	851038	822370	2545631	1166524	89451	18973780	6383	3252	257222	0	N
20141105Q182	1415754881	70430220	855925	830958	2564694	1164185	89487	18908800	7117	3785	267183	0	N
20141105Q183	1415757892	70737600	850113	843304	2582704	1171778	90841	19290680	7102	3572	267096	0	N
20141105Q184	1415760900	70235120	827105	861654	2581178	1164044	89340	18779870	7295	3341	267312	0	N
20141105Q185	1415763910	70341640	865917	836494	2600967	1167658	89148	18790040	7777	4295	272567	0	N
20141105Q186	1415766917	70400180	832265	879943	2627165	1171079	91483	19346050	7830	3633	277774	0	N
20141105Q187	1415769928	70541530	833892	881124	2636709	1174195	90703	19263430	7954	3977	277375	0	N
20141105Q188	1415772939	70874300	841955	891768	2666000	1181231	90946	19219970	7218	2997	271365	0	N
20141105Q189	1415775950	70456580	844828	896135	2687253	1176414	91958	19491230	8019	3356	276833	0	N
20141105Q190	1415778961	70537910	859807	891116	2703326	1179333	90838	19149260	7064	3274	291457	0	N
20141105Q191	1415781972	69882980	835852	894408	2679421	1168052	91320	19430430	6875	3683	286127	0	N
20141105Q192	1415784982	69895780	867000	877635	2705492	1171325	91194	19361340	8675	4341	306777	0	N
20141105Q193	1415787994	70314300	858754	915687	2757685	1179568	95188	20393680	7826	4853	291238	0	N
20141105Q194	1415791006	69995930	851634	908521	2740675	1175137	92677	19674740	6608	3458	292670	0	N
20141105Q195	1415794019	69653810	877720	882372	2753191	1171193	94190	20313530	8101	4397	300533	0	N
20141105Q196	1415797030	70216620	853662	924263	2780372	1181077	93393	19942680	7371	4252	288693	0	N
20141105Q197	1415800042	69837030	895357	897537	2798560	1177577	93083	19847870	7866	3631	310986	0	N
20141105Q198	1415803055	69499430	854408	922436	2781788	1171607	92990	19887460	7482	4299	315739	0	N
20141105Q199	1415806067	69606380	853459	932142	2805456	1174656	93852	20065290	8019	4029	297084	0	N
20141105Q200	1415809079	68761640	852330	931998	2810460	1167499	94136	20231850	6729	3011	300370	0	N
20141105Q201	1415812089	69205690	880244	910124	2821086	1173372	94276	20312980	8180	4964	306550	0	N
20141105Q202	1415815102	69441310	857089	940180	2836206	1176248	93637	20084570	7973	2839	310864	0	N
20141105Q203	1415818111	69149410	857861	941087	2842653	1172504	96088	20737360	7478	4809	323888	0	N
20141105Q204	1415821121	68829630	852802	945954	2853553	1169582	94092	20264890	8472	4241	299576	0	N
20141105Q205	1415824131	69376890	861660	954205	2884436	1178330	96096	20828160	7654	4170	306017	0	N
20141105Q206	1415827139	69472730	903497	927373	2913182	1181226	95716	20683740	8377	5105	313230	0	N
20141105Q207	1415830148	69289840	908633	930930	2929596	1182445	96116	20833420	7846	4312	315819	0	N
20141105Q208	1415833155	68576820	863145	972300	2928026	1171103	94848	20449670	7908	4320	333238	0	N
20141105Q209	1415836165	68792350	899328	936418	2931623	1175352	96921	20968310	7720	4698	324647	0	N
20141105Q210	1415839172	69567300	876241	981652	2970085	1187241	96956	20929500	9141	4304	341068	0	N
20141105Q211	1415842180	69268360	872090	984590	2972084	1184648	97473	21068450	7624	4921	340801	0	N
20141105Q212	1415845188	68645260	867418	983188	2967451	1176149	96860	21004190	8992	5364	339568	0	N
20141105Q213	1415848196	69366330	873905	997331	3003580	1187703	98172	21249730	7823	5064	331942	0	N
20141105Q214	1415851205	69017540	869216	994963	2995911	1182601	97244	21025590	9429	4246	322020	0	N
20141105Q215	1415854210	69136800	880725	1000537	3022244	1187453	97955	21124950	8213	3743	329668	0	N
20141105Q216	1415857216	68911580	867904	997280	3000274	1182425	98406	21440640	9442	5484	329758	0	N
20141105Q217	1415860224	69033170	878601	1005547	3033611	1187284	97522	21104210	8395	5023	347876	0	N
20141105Q218	1415863233	69156110	912186	974033	3041830	1189593	96572	20831970	9000	4268	349302	0	N
20141105Q219	1415866240	69009690	877079	1008613	3048879	1188499	99053	21515200	8642	4654	336532	0	N
20141105Q220	1415869249	68195940	907254	972137	3036773	1176456	98179	21317950	8654	5317	331075	0	N
20141105Q221	1415872256	68371680	865480	1004009	3030395	1176695	97941	21225900	9285	4923	322389	0	N
20141105Q222	1415875267	68593870	911476	979717	3058635	1184667	97263	21062390	9333	4627	336687	0	N
20141105Q223	1415878277	68272450	909196	980648	3060684	1178609	97710	21126660	9376	5289	344665	0	N
20141105Q224	1415881287	67631920	875905	1015053	3067584	1170803	98125	21297720	9086	5321	344296	0	N
20141105Q225	1415884297	68055060	869677	1009403	3047989	1176280	97476	21115600	8610	5084	361248	0	N
20141105Q226	1415887307	67978950	872433	1018917	3071459	1181531	97439	21141980	8497	5406	339486	0	N
20141105Q227	1415890317	68126060	874515	1016541	3080867	1179781	99454	21634840	8500	5338	338266	0	N
20141105Q228	1415893327	68218960	878530	1030967	3106684	1184856	100668	21797070	9125	4556	342626	0	N
20141105Q229	1415896337	68087670	908117	993435	3096979	1180519	99762	21785470	9694	5977	350707	0	N
20141105Q230	1415899347	67738920	871886	1017795	3076993	1174576	97395	21149560	9079	4896	337984	0	N
20141105Q231	1415902357	67233630	910539	982484	3086760	1168731	99670	21800580	8373	5503	362219	0	N
20141105Q232	1415905368	66886460	904600	987772	3085633	1163344	98570	21568240	8627	4623	357646	0	N
20141105Q233	1415908377	67818700	925025	994970	3135582	1179076	100275	21889130	8656	5323	361841	0	N
20141105Q234	1415911385	66536290	861117	1013963	3060805	1157825	97140	21174910	10565	5542	360564	0	N
20141105Q235	1415914394	67439490	874225	1027423	3106767	1172235	98542	21431230	9431	5738	353573	0	N
20141105Q236	1415917401	67277790	909150	986987	3092695	1169132	99049	21616620	9658	5735	342055	0	N
20141105Q237	1415920411	67792180	922012	1006498	3157450	1181807	99893	21756000	10067	5744	364294	0	N
20141105Q238	1415923418	68079310	872459	1034733	3123156	1181121	99808	21782900	10017	6112	368336	0	N
20141105Q239	1415926426	68616450	898086	1061926	3221873	1196754	102575	22371440	9346	5324	353116	0	N
20141105Q240	1415929434	69934590	882944	1050705	3170309	1208612	100436	21806030	10265	4837	350164	0	N
20141105Q241	1415932442	66616900	872115	1052806	3172933	1165839	102738	22497830	9591	5797	358972	0	N
20141105Q242	1415935449	67904270	935534	1007993	3190987	1183677	101192	22024600	9197	4651	373913	0	N
20141105Q243	1415938458	67330160	879489	1045007	3159640	1171462	99165	21530470	9874	5165	357147	0	N
20141105Q244	1415941466	66003980	875704	1041708	3159382	1153925	99807	21652700	9332	4395	354065	0	N
20141105Q245	1415944474	68984680	888687	1055672	3197588	1195001	100051	21638090	10378	4583	355781	0	N
20141105Q246	1415947482	67095360	881711	1048401	3177763	1166718	100661	21926920	10189	4874	362041	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141105Q247	1415950491	68 411 890	888 343	1 055 187	3 198 583	1 188 167	100 361	21 841 830	11 054	5644	363 219	0	N
20141105Q248	1415953501	68 027 400	891 067	1 068 196	3 229 071	1 184 913	102 170	22 218 200	10 398	4304	365 855	0	N
20141105Q249	1415956510	68 171 090	890 560	1 065 054	3 224 572	1 185 362	101 119	21 894 120	10 326	5254	366 627	0	N
20141105Q250	1415959521	67 804 870	875 879	1 063 150	3 198 678	1 178 541	100 475	21 660 390	10 183	4145	374 614	0	N
20141105Q251	1415962532	145 187 400	108 130	37 999	24 356	1 812 358	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q252	1415965545	144 697 500	110 796	37 746	24 679	1 813 034	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q253	1415968557	151 902 000	105 028	37 806	25 083	1 911 503	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q254	1415971569	67 553 090	893 227	1 071 452	3 228 614	1 193 613	103 414	22 150 320	11 478	4992	367 745	0	N
20141105Q255	1415974581	67 270 700	889 925	1 067 293	3 216 511	1 184 689	102 252	21 911 190	9708	4491	366 944	0	N
20141105Q256	1415977593	67 704 140	893 195	1 071 851	3 230 765	1 187 525	100 989	21 606 690	10 986	4794	369 409	0	N
20141105Q257	1415980605	68 024 240	900 002	1 078 237	3 261 512	1 192 554	101 949	21 957 610	11 031	5203	382 571	0	N
20141105Q258	1415983617	67 282 970	896 913	1 080 719	3 271 920	1 180 894	102 931	22 295 710	10 681	5119	371 659	0	N
20141105Q259	1415986629	67 111 770	936 292	1 034 373	3 262 545	1 175 594	102 292	22 216 040	10 563	4846	373 493	0	N
20141105Q260	1415989640	68 037 550	933 019	1 044 644	3 272 672	1 186 631	102 522	22 176 420	11 018	4880	374 637	0	N
20141105Q261	1415992649	67 102 580	882 823	1 077 677	3 250 207	1 174 428	101 167	21 838 450	9290	4931	374 015	0	N
20141105Q262	1415995659	67 588 280	886 365	1 088 451	3 271 135	1 181 397	103 322	22 449 980	11 675	5936	376 855	0	N
20141105Q263	1415998670	67 503 170	892 625	1 087 188	3 277 606	1 181 691	103 143	22 370 170	11 153	4699	372 512	0	N
20141105Q264	1416001680	67 989 760	895 975	1 085 964	3 281 148	1 188 636	104 327	22 646 300	10 107	4520	380 374	0	N
20141105Q265	1416004690	67 583 490	894 154	1 087 081	3 283 054	1 183 463	101 828	22 097 190	10 151	4126	367 253	0	N
20141105Q266	1416007700	67 613 770	891 859	1 089 405	3 283 250	1 183 407	103 463	22 532 030	9900	4069	370 708	0	N
20141105Q267	1416010711	68 027 460	893 430	1 091 777	3 292 117	1 188 504	103 211	22 399 470	10 786	4355	381 819	0	N
20141105Q268	1416013719	67 718 520	898 153	1 099 557	3 315 486	1 188 992	104 829	22 729 680	11 471	4490	373 464	0	N
20141105Q269	1416016730	68 273 480	900 517	1 096 096	3 311 391	1 192 420	103 256	22 218 750	10 099	4112	371 020	0	N
20141105Q270	1416019740	68 094 260	891 133	1 100 384	3 310 022	1 191 011	104 169	22 617 630	10 769	3789	373 527	0	N
20141105Q271	1416022752	67 875 160	894 683	1 094 793	3 301 647	1 188 265	102 101	21 998 120	10 755	4295	390 103	0	N
20141105Q272	1416025764	67 263 000	905 437	1 080 478	3 288 302	1 178 800	103 259	22 318 190	9491	3658	368 881	0	N
20141105Q273	1416028774	68 590 640	899 915	1 096 965	3 311 874	1 199 670	102 612	22 351 600	11 234	4135	370 561	0	N
20141105Q274	1416031785	67 964 170	893 941	1 092 949	3 300 846	1 188 322	103 715	22 515 780	10 830	3731	385 768	0	N
20141105Q275	1416034794	67 971 060	888 290	1 096 459	3 301 130	1 189 331	104 104	22 564 370	10 782	4376	363 544	0	N
20141105Q276	1416037804	68 277 540	896 774	1 098 101	3 314 531	1 194 603	104 543	22 655 780	11 268	4361	378 120	0	N
20141105Q277	1416040812	67 467 210	934 551	1 040 497	3 273 029	1 180 013	101 666	22 035 880	11 220	4060	362 309	0	N
20141105Q278	1416043823	67 836 460	889 752	1 086 190	3 278 278	1 185 938	101 800	22 015 140	10 719	3880	382 443	0	N
20141105Q279	1416046833	67 731 370	891 489	1 094 290	3 295 891	1 186 454	102 780	22 156 980	11 503	4373	386 891	0	N
20141105Q280	1416049842	67 677 070	893 799	1 087 488	3 289 756	1 184 020	104 000	22 491 150	9474	3764	362 594	0	N
20141105Q281	1416052854	67 586 460	931 521	1 049 635	3 295 861	1 183 309	104 091	22 569 230	10 398	3808	370 037	0	N
20141105Q282	1416055864	67 725 930	894 282	1 095 094	3 305 258	1 186 630	103 134	22 247 430	10 586	4364	381 352	0	N
20141105Q283	1416058875	67 717 090	889 037	1 092 177	3 293 825	1 186 149	103 809	22 361 500	10 119	3407	391 656	0	N
20141105Q284	1416061885	67 667 740	893 276	1 094 603	3 302 602	1 186 044	103 447	22 282 080	10 657	3827	391 104	0	N
20141105Q285	1416064895	67 768 270	898 515	1 092 539	3 305 608	1 186 326	103 931	22 554 610	11 955	4441	386 993	0	N
20141105Q286	1416067903	67 755 640	889 429	1 092 608	3 295 266	1 186 733	103 594	22 342 950	11 041	3772	364 694	0	N
20141105Q287	1416070913	163 182 200	75 345	40 089	30 225	2048 119	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q288	184 176 600	69 737	50 599	39 712	2324 637	0	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q289	184 215 100	76 704	51 330	39 401	2325 692	0	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q290	1416079944	69 060 170	943 926	1 330 038	4 202 308	1 224 293	113 833	21 218 240	10 737	3090	382 776	0	N
20141105Q291	1416082951	68 671 600	929 819	1 318 333	4 164 266	1 211 412	112 166	21 025 420	9632	3342	361 288	0	N
20141105Q292	1416085962	68 870 230	929 551	1 309 683	4 152 763	1 209 306	111 631	21 008 820	10 380	3388	341 523	0	N
20141105Q293	1416088971	68 949 310	866 799	1 370 727	4 163 614	1 207 023	112 180	21 174 700	9559	2282	334 379	0	N
20141105Q294	1416091981	69 086 870	868 724	1 362 506	4 146 940	1 205 493	110 821	20 894 310	10 969	2697	341 076	0	N
20141105Q295	1416094992	69 276 160	869 360	1 375 594	4 180 698	1 208 382	112 453	21 340 920	10 046	3069	338 620	0	N
20141105Q296	1416098002	68 753 300	859 597	1 360 023	4 126 517	1 198 813	111 050	21 013 160	9991	2306	337 143	0	N
20141105Q297	1416101012	69 090 730	863 364	1 368 227	4 155 278	1 202 018	110 558	20 854 900	10 893	3066	338 682	0	N
20141105Q298	1416104021	69 031 690	865 131	1 366 840	4 153 513	1 200 285	111 085	21 045 870	10 252	2323	330 177	0	N
20141105Q299	1416107032	68 704 960	858 060	1 356 802	4 128 542	1 194 959	110 531	20 873 910	10 121	2020	332 920	0	N
20141105Q300	1416110042	68 758 070	863 818	1 364 892	4 150 604	1 197 291	111 120	20 991 790	9993	2402	328 236	0	N
20141105Q301	1416113052	68 564 880	926 731	1 289 403	4 127 087	1 191 445	109 638	20 810 550	10 553	2585	331 630	0	N
20141105Q302	1416116062	69 373 410	932 466	1 309 119	4 169 530	1 206 189	111 654	21 169 700	10 299	3454	335 552	0	N
20141105Q303	1416119073	69 041 740	859 401	1 366 836	4 145 757	1 200 310	111 479	21 186 250	10 545	3094	333 645	0	N
20141105Q304	1416122082	69 375 060	925 351	1 311 271	4 154 325	1 204 774	110 675	20 953 770	10 537	2476	339 662	0	N
20141105Q305	1416125090	69 742 330	873 754	1 381 113	4 200 196	1 211 514	111 581	21 142 540	10 170	2345	341 883	0	N
20141105Q306	1416128101	69 222 630	866 908	1 370 870	4 163 937	1 202 721	111 863	21 278 180	9990	2099	326 313	0	N
20141105Q307	1416131109	69 086 110	869 804	1 373 054	4 175 963	1 201 157	110 840	20 968 850	11 114	2968	334 883	0	N
20141105Q308	1416134118	69 020 300	869 212	1 376 265	4 180 167	1 199 804	112 377	21 327 490	9794	2029	327 009	0	N
20141105Q309	1416137127	69 328 820	872 165	1 372 452	4 177 285	1 204 474	112 044	21 268 670	9622	2251	344 530	0	N
20141105Q310	1416140137	69 548 130	872 402	1 374 726	4 175 741	1 207 695	109 704	20 726 190	10 240	2503	323 172	0	N
20141105Q311	1416143147	68 560 720	868 885	1 365 455	4 156 975	1 194 511	111 186	21 012 420	9185	1817	337 130	0	N
20141105Q312	1416146157	68 739 240	863 416	1 367 850	4 154 317	1 196 177	110 798	20 966 940	9913	2468	349 897	0	N



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141105Q313	1416149167	68994220	900880	1336008	4138185	1198556	110681	21019360	9475	1823	317064	0	N
20141105Q314	1416152175	69560540	872703	1376906	4187367	1210641	110463	20859120	11378	2598	327382	0	N
20141105Q315	1416155183	69731220	936321	1309219	4181415	1211268	111274	21032600	9718	2389	321195	0	N
20141105Q316	1416158191	69876180	872342	1383781	4205485	1214261	112851	21356570	10528	2146	332678	0	N
20141105Q317	1416161199	69693360	871409	1376304	4192844	1209552	112256	21186950	10951	2723	329249	0	N
20141105Q318	1416164207	69681370	869640	1386608	4204121	1212063	111430	21031740	10620	2493	327591	0	N
20141105Q319	1416167215	214780200	179747	51777	30493	2716424	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q320	1416170224	214388900	176545	55494	33404	2718141	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q321	1416173232	214414000	185878	53162	31086	2725901	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q322	1416176240	74332550	650650	1349365	4317582	1231740	121096	16375560	9393	1869	255866	0	N
20141105Q323	1416179248	73932500	630632	1338215	4262386	1218722	119137	16132730	9164	1280	244049	0	N
20141105Q324	1416182256	74188340	629165	1334007	4255329	1217684	117613	16017390	8591	1524	235474	0	N
20141105Q325	1416185264	74175790	626650	1333917	4260723	1212406	117632	16044070	8852	557	221657	0	N
20141105Q326	1416188271	73697370	622969	1324032	4236507	1201622	117671	16143680	7924	641	220778	0	N
20141105Q327	1416191280	128145100	51246	27235	26426	1611692	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q328	1416194288	125176000	54873	23509	20936	1579395	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q329	1416197296	122545100	52294	24271	20403	1552041	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q330	1416200304	61921670	1911449	1340290	3962469	1226785	101966	27498420	12214	2413	400257	0	N
20141105Q331	1416203313	61807140	1959431	1268824	3937009	1216932	102735	27997160	13049	2513	432358	0	N
20141105Q332	1416206321	61564170	1958049	1270182	3947190	1211658	101937	27958390	12124	2827	464883	0	N
20141105Q333	1416209331	61692480	1894487	1357474	3981989	1214101	101592	27967570	12112	2408	463878	0	N
20141105Q334	1416212338	61830990	1887048	1346376	3957551	1211848	102116	28165400	12069	3718	487048	0	N
20141105Q335	1416215349	61893920	1967375	1283796	3987288	1213822	101150	27730150	12447	3194	499129	0	N
20141105Q336	1416218358	61300640	1956269	1266963	3941139	1201400	102468	28200480	11955	1661	491378	0	N
20141105Q337	1416221369	60903770	1900158	1243856	3846073	1188709	98778	27114410	12209	2413	481059	0	N
20141105Q338	1416224379	60806920	1891977	1236106	3815991	1183228	97768	26864870	10550	2367	481782	0	N
20141105Q339	1416227389	61127220	1941116	1270689	3927137	1196917	100365	27524020	12741	2422	483069	0	N
20141105Q340	1416230401	168294500	62882	37627	31758	2119675	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q341	1416233414	168479700	-28269	65287	55120	2133710	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q342	1416236425	159220200	-30514	64323	54778	2015202	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q343	1416239438	64457280	1202707	1317584	4091682	1202537	111048	24381640	10266	1849	451192	0	N
20141105Q344	1416242450	62508830	1144349	1243029	3895703	1157031	103672	22756540	15550	2670	484302	0	N
20141105Q345	1416245462	60779710	1106515	1229774	3798365	1122244	100242	21963110	10660	2214	373552	0	N
20141105Q346	1416248471	60417410	1087400	1230415	3772644	1109439	100260	22060170	9249	1027	344298	0	N
20141105Q347	1416251482	60633480	1093883	1227768	3777817	1111798	98716	21688550	9150	1575	360814	0	N
20141105Q348	1416254489	111941600	137241	35897	23323	1405520	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q349	1416257500	112038600	133734	34294	22394	1413789	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q350	1416260508	114303300	135195	35235	21965	1439196	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q351	1416263518	62668130	833013	868783	2581638	1109201	92428	20218820	8651	2176	292938	0	N
20141105Q352	1416266526	62332160	831196	858384	2561619	1099207	91719	20190260	7751	2430	286855	0	N
20141105Q353	1416269533	61856900	816796	847791	2527128	1082808	90287	20014600	7143	930	1440	0	N
20141105Q354	1416272542	62283670	813990	840990	2544364	1092175	93524	20709190	7423	1125	270938	0	N
20141105Q355	1416275550	62057260	845771	811703	2537980	1088556	92120	20447410	7272	1320	286843	0	N
20141105Q356	1416278559	167627000	180367	59890	39182	2118832	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q357	1416281566	168349900	191322	55596	36268	2134531	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q358	1416284574	171496800	187279	56179	38446	2178864	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q359	1416287583	52514910	2793540	2225315	6734125	1150143	107203	26714050	8903	2052	347258	0	N
20141105Q360	1416290592	52768240	2817764	2216460	6763188	1151133	104509	26147270	6954	1108	375857	0	N
20141105Q361	1416293601	52070880	2800969	2201789	6725615	1132016	104403	26173350	8181	1315	364019	0	N
20141105Q362	1416296610	52343200	2798752	2203110	6735133	1134304	104514	26633180	8551	2364	376346	0	N
20141105Q363	1416299621	52410870	2797128	2206627	6728226	1128392	102912	26038320	7387	1102	375366	0	N
20141105Q364	1416302633	52739170	2826684	2246599	6842985	1138623	104497	26572460	9423	2407	370505	0	N
20141105Q365	1416305642	53038340	2898964	2305942	7017332	1152207	105388	26859890	8485	2256	392342	0	N
20141105Q366	1416308654	50341800	2744271	2150192	6573540	1092601	100152	25534390	7090	586	374165	0	N
20141105Q367	1416311665	50148790	2755960	2149345	6593262	1087180	100716	25814670	6952	-78	394957	0	N
20141105Q368	1416314675	197051200	204935	62127	38524	2491477	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q369	1416317687	195152600	207164	55657	36105	2482966	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q370	1416320700	196314600	207243	54844	37409	2510589	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q371	1416323709	45403700	5513957	4001846	11534560	1168262	110910	25208940	8509	762	419553	0	N
20141105Q372	1416326719	44056230	5467072	3938932	11407660	1139335	110429	25239070	9088	1720	401691	0	N
20141105Q373	1416329729	44812550	5491078	3954769	11480260	1144789	109666	25269250	10346	1748	398403	0	N
20141105Q374	1416332739	45145340	5348155	3858522	11182640	1134772	107145	24930540	7800	274	389203	0	N
20141105Q375	1416335748	45454990	5426253	3963764	11424880	1142364	108157	25098310	8138	1091	375989	0	N
20141105Q376	1416338755	43384440	5175503	3847981	10986230	1092182	105937	24933900	7883	645	384058	0	N
20141105Q377	1416341763	191250300	206483	34848	21518	2409195	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q378	1416344772	196192300	210128	37925	24329	2483614	0	0	0	0	0	0	V

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141105Q379	1416347778	193 749 300	212 276	39 958	27 274	2 457 927	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q380	1416350783	89 589 670	2 051 051	1 966 242	6 084 709	1 719 915	151 332	36 181 820	11 417	672	525 288	0	N
20141105Q381	1416353789	89 312 600	2 055 448	1 949 915	6 077 838	1 706 194	150 070	36 026 110	11 163	1940	553 328	0	N
20141105Q382	1416356798	89 037 160	2 015 468	1 966 093	6 052 545	1 694 600	147 804	35 481 310	11 944	1203	559 004	0	N
20141105Q383	1416359803	89 310 260	2 013 552	1 954 906	6 030 389	1 694 406	148 125	35 785 120	12 065	2080	596 245	0	N
20141105Q384	1416362812	89 141 650	2 002 236	1 940 589	6 003 515	1 686 670	148 988	35 921 720	11 478	592	619 877	0	N
20141105Q385	1416365816	101 024 500	127 039	24 070	17 803	1 271 821	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q386	1416368820	108 700 400	129 940	27 903	19 346	1 371 144	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q387	1416371827	110 057 800	129 550	30 258	20 194	1 388 374	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q388	1416374832	44 149 620	1 002 856	928 971	2 780 726	850 087	77 249	18 476 530	12 691	1173	444 562	0	N
20141105Q389	1416377838	46 790 410	1 028 957	962 829	2 875 522	887 952	77 914	18 868 230	11 964	132	406 830	0	N
20141105Q390	1416380843	44 267 050	1 016 406	949 491	2 840 124	851 027	77 414	18 685 930	12 954	1337	378 601	0	N
20141105Q391	1416383849	45 033 560	1 003 495	919 388	2 772 536	849 726	76 206	18 435 340	12 459	948	339 927	0	N
20141105Q392	1416386854	239 211 200	197 718	59 149	33 793	3 018 443	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q393	1416389861	245 739 700	220 246	55 252	33 792	3 114 681	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q394	1416392866	248 636 100	226 202	53 372	32 894	3 164 432	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q395	1416395873	123 624 400	3 920 868	3 098 723	8 412 970	2 365 521	201 179	46 871 400	38 487	711	788 037	0	N
20141105Q396	1416398879	125 947 400	2 731 189	2 685 060	8 294 536	2 353 017	196 454	46 137 410	43 816	389	885 404	0	N
20141105Q397	1416401886	126 813 600	2 701 716	2 639 429	8 146 274	2 347 840	195 013	45 774 350	48 697	238	995 369	0	N
20141105Q398	1416404893	127 322 500	2 652 658	2 575 131	7 959 877	2 336 799	188 818	44 523 640	54 118	415	1 057 508	0	N
20141105Q399	1416407898	127 856 700	2 589 928	2 557 189	7 846 605	2 332 124	187 790	44 241 730	50 995	470	1 081 123	0	N
20141105Q400	1416410905	138 784 700	147 159	28 609	18 274	1 754 672	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q401	1416413911	136 212 100	141 479	30 595	19 316	1 717 974	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q402	1416416918	135 378 400	138 096	32 839	20 835	1 712 698	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q403	1416419921	60 203 640	1 199 869	1 120 989	3 386 025	1 112 479	92 046	21 988 720	20 750	130	643 846	0	N
20141105Q404	1416422925	60 853 760	1 217 144	1 124 021	3 413 602	1 118 760	91 504	21 814 700	20 289	-21	613 512	0	N
20141105Q405	1416425929	60 944 910	1 224 862	1 135 472	3 445 143	1 116 133	92 370	22 161 240	20 000	-479	560 063	0	N
20141105Q406	1416428932	144 992 700	150 566	43 112	27 262	1 815 939	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q407	1416431933	139 314 300	151 415	41 802	26 926	1 752 491	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q408	1416434936	145 380 600	159 025	44 282	29 182	1 839 415	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q409	1416437937	59 176 130	1 468 540	1 390 135	4 238 541	1 172 419	111 867	26 553 970	22 589	340	636 541	0	N
20141105Q410	1416440939	59 289 430	1 440 310	1 373 675	4 171 962	1 163 828	109 472	26 144 670	22 169	-420	612 105	0	N
20141105Q411	1416443941	58 807 460	1 442 369	1 371 761	4 175 443	1 152 524	109 245	26 117 180	20 996	-9	611 105	0	N
20141105Q412	1416446944	59 749 550	1 445 480	1 359 304	4 165 675	1 162 269	108 987	26 241 910	21 826	-592	612 455	0	N
20141105Q413	1416449946	58 650 260	1 414 805	1 355 865	4 115 113	1 140 177	106 600	25 687 980	22 997	1072	595 544	0	N
20141105Q414	1416452946	131 558 500	139 521	28 248	18 419	1 646 157	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q415	1416455948	137 626 800	149 858	29 428	18 988	1 734 527	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q416	1416458949	132 437 000	138 623	30 362	20 129	1 669 088	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q417	1416461952	66 017 050	1 031 155	913 294	2 764 125	1 121 039	75 951	18 089 460	12 750	-432	294 904	0	N
20141105Q418	1416464954	66 198 220	1 006 832	906 317	2 723 895	1 115 667	74 648	17 824 650	14 059	466	267 578	0	N
20141105Q419	1416467956	65 573 980	1 000 604	891 355	2 686 562	1 099 831	73 407	17 686 040	13 757	827	245 112	0	N
20141105Q420	1416470960	65 679 590	1 002 339	894 626	2 701 135	1 100 801	73 496	17 653 860	12 816	76	232 065	0	N
20141105Q421	1416473964	132 931 000	127 701	39 844	24 491	1 666 006	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q422	1416476968	146 716 600	144 414	45 647	29 256	1 846 372	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q423	1416479974	146 671 300	145 603	43 854	28 254	1 850 819	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q424	1416482980	54 746 620	1 788 586	1 751 726	5 393 150	1 192 424	129 509	30 096 740	25 758	1636	617 569	0	N
20141105Q425	1416485985	55 358 380	1 796 871	1 740 926	5 382 889	1 199 237	132 019	30 833 380	25 091	-570	672 170	0	N
20141105Q426	1416488989	55 931 300	1 806 390	1 769 477	5 447 127	1 208 026	129 258	30 169 860	25 361	728	711 170	0	N
20141105Q427	1416491992	55 502 040	1 767 574	1 754 168	5 366 767	1 192 596	128 845	30 367 280	25 647	833	740 743	0	N
20141105Q428	1416494997	130 899 900	133 769	22 778	14 880	1 639 381	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q429	1416498001	131 725 500	133 745	23 961	15 819	1 653 330	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q430	1416501002	128 934 900	134 169	24 794	16 863	1 623 144	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q431	1416504005	66 801 640	834 618	727 640	2 176 547	1 068 603	59 825	14 131 480	8 639	-108	202 209	0	N
20141105Q432	1416507007	66 136 070	812 888	723 088	2 142 781	1 052 526	58 827	13 964 540	9 605	667	161 537	0	N
20141105Q433	1416510009	228 835 200	180 177	65 344	40 746	2 895 122	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q434	1416513010	226 830 900	181 825	58 965	36 780	2 876 275	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q435	1416516009	226 586 300	183 718	55 107	34 854	2 881 938	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q436	1416519010	62 200 780	1 431 106	1 917 097	5 952 457	1 134 751	97 769	17 515 950	12 921	-110	223 374	0	N
20141105Q437	1416522010	62 196 850	1 421 908	1 900 692	5 907 691	1 129 214	96 915	17 356 980	12 679	533	221 988	0	N
20141105Q438	1416525009	62 865 910	1 424 998	1 896 496	5 904 729	1 130 382	97 390	17 515 720	12 955	-526	219 644	0	N
20141105Q439	1416528010	140 261 200	171 123	17 790	15 135	1 765 682	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q440	1416531010	141 550 400	168 988	15 102	15 946	1 788 489	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q441	1416534009	139 907 400	159 651	18 157	17 156	1 764 881	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q442	1416537012	71 100 940	502 924	783 330	2 303 179	1 131 264	86 688	14 512 260	9 318	1091	196 891	0	N
20141105Q443	1416540012	70 964 080	486 459	763 892	2 285 946	1 121 173	85 889	14 477 870	10 898	1059	185 377	0	N
20141105Q444	1416543014	71 464 420	493 208	764 793	2 285 409	1 126 387	86 691	14 675 090	10 481	1062	179 182	0	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141105Q445	1416546015	139412300	176569	22895	22167	1756067	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q446	1416549016	136553900	185029	23544	24377	1730229	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q447	1416552018	140257500	190416	23298	24714	1770442	0	0	0	0	0	0	V
20141105Q448	1416555022	56120860	3180620	1783629	5443930	1145450	87501	24354590	10242	-517	301854	0	N
20141105Q449	1416558026	56292360	3158589	1769929	5415479	1139576	87622	24607230	11032	-138	297194	0	N
20141105Q450	1416561030	56748480	3164211	1769493	5418854	1142573	86131	24334600	10316	51	295061	0	N
20141105Q451	1416564036	55455350	3001795	1858635	5336652	1116988	84371	23935440	10925	324	298225	0	N
20141105Q452	1416567042	56443560	3020246	1875845	5378548	1134432	85349	24263420	10412	-348	310534	0	N
20141128Q001	1417197527	150807	-37393	-29202	-29757	29931	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q002	1417200531	114386000	37225	35778	18356	1433759	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q003	1417203535	144685500	49919	37976	31141	1813034	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q004	1417206539	143379900	56349	31137	28646	1798318	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q005	1417209545	145726200	58172	32759	29556	1831542	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q006	1417212551	80579310	691389	384773	831953	1139080	39516	7735743	2072	-226	571	37114	N
20141128Q007	1417215556	80341860	695480	383696	846301	1133924	39919	7913113	2021	83	1345	42321	N
20141128Q008	1417218562	80343910	701595	389064	856395	1131342	40404	8026243	2159	-1004	2248	60474	N
20141128Q009	1417221566	80246080	710274	388428	866274	1130138	40744	8097718	2006	-268	1441	59333	N
20141128Q010	1417224570	80136020	698923	394210	873895	1127918	40719	8159463	2427	-387	-243	44351	N
20141128Q011	1417227574	80693440	710898	397753	884802	1135118	41304	8263516	1303	-1174	2137	76422	N
20141128Q012	1417230579	80117380	705772	398191	889431	1125204	41377	8254914	1856	-116	585	62436	N
20141128Q013	1417233584	80446270	715698	395916	891814	1130379	41815	8296520	2737	211	989	82518	N
20141128Q014	1417236590	80370880	705407	398553	895500	1128684	41625	8291146	2525	560	1416	70208	N
20141128Q015	1417239596	80433100	712145	396941	898951	1129789	41939	8333880	2412	-43	43	70370	N
20141128Q016	1417242600	80501730	695148	402426	902606	1129766	42163	8325162	2018	350	1316	67396	N
20141128Q017	1417245604	80497150	3714182-2636217		904249	1127727	41999	8339387	2030	13	-163	65911	N
20141128Q018	1417248609	80512210	721823	398220	905647	1128810	42154	8340532	2035	-356	1238	68915	N
20141128Q019	1417251612	80247720	717027	400072	911526	1125544	41960	8355396	2255	-263	1333	62313	N
20141128Q020	1417254617	80274040	719373	402242	914911	1126975	42522	8372573	2768	123	-221	69455	N
20141128Q021	1417257621	80062680	716698	402865	916245	1121918	42729	8376242	2465	-218	625	66679	N
20141128Q022	1417260625	80455990	717230	408509	924937	1130197	43031	8446137	2324	2	326	79086	N
20141128Q023	1417263631	80087900	722492	408088	925187	1124421	42447	8422095	2178	500	40	75050	N
20141128Q024	1417266634	79929020	717298	406744	930977	1123992	42880	8443588	2178	503	590	71368	N
20141128Q025	1417269639	80145460	721946	406455	933163	1125913	43240	8494654	1544	-162	272	65981	N
20141128Q026	1417272643	80781760	732881	410697	942887	1135565	43042	8532435	1923	1202	1006	92973	N
20141128Q027	1417275647	79976800	726748	409451	949308	1124808	43357	8564080	1895	-268	772	75662	N
20141128Q028	1417278651	80446670	739682	411750	953015	1131885	43421	8593372	2681	125	299	69836	N
20141128Q029	1417281657	80220550	737653	417720	961305	1129850	43728	8657815	2156	134	-755	74098	N
20141128Q030	1417284662	80500080	743603	415385	965162	1133217	43973	8682073	2148	-464	-601	70465	N
20141128Q031	1417287665	80010680	742080	417120	974881	1128994	43663	8742733	2146	-394	1104	76783	N
20141128Q032	1417290670	79519290	744086	416881	974692	1121583	44108	8738793	1986	1383	-427	91965	N
20141128Q033	1417293674	80063510	738787	422968	990365	1129690	44263	8841854	2359	358	1412	82525	N
20141128Q034	1417296677	80056530	759697	419629	995435	1131365	44550	8894448	2011	1221	1753	92735	N
20141128Q035	1417299682	80213310	760328	427633	1008940	1136556	44790	8952903	2131	823	2020	83046	N
20141128Q036	1417302686	79629740	757673	426387	1014229	1127926	44460	8975487	2501	-413	1486	91954	N
20141128Q037	1417305690	80249730	773893	430398	1024838	1136922	45217	9065092	3039	-267	1152	78552	N
20141128Q038	1417308694	79480270	759110	434367	1036170	1134944	44762	9123790	1990	795	1183	85182	N
20141128Q039	1417311697	79377870	754395	437214	1041720	1130165	45585	9179097	2777	538	838	78584	N
20141128Q040	1417314703	79776860	747823	442021	1049673	1134717	45759	9213645	1760	527	3137	98372	N
20141128Q041	1417317708	78838520	771358	438734	1061309	1123702	45886	9274901	1963	511	1426	72185	N
20141128Q042	1417320712	79458240	772173	447124	1081784	1134399	46719	9487349	1983	309	976	85360	N
20141128Q043	1417323718	79319780	772719	446004	1091819	1132694	46729	9565513	2259	807	1813	91049	N
20141128Q044	1417326724	79063500	788516	454150	1108796	1130051	46974	9657985	2354	568	1127	106124	N
20141128Q045	1417329728	78927200	787806	457002	1118578	1130985	47677	9704774	2186	794	176	92652	N
20141128Q046	1417332734	78848760	794696	459187	1132189	1130975	47899	9818698	1765	1024	895	102058	N
20141128Q047	1417335738	78835120	785242	463466	1149484	1131283	48293	9954272	2373	1300	613	101055	N
20141128Q048	1417338745	78759110	790244	465802	1164429	1131387	48705	10057360	2235	626	1494	90400	N
20141128Q049	1417341748	78859130	814055	472401	1184031	1136044	49036	10189780	2792	1195	417	94743	N
20141128Q050	1417344754	78233520	819103	475713	1190292	1129029	48869	10163210	2508	1851	-303	97076	N
20141128Q051	1417347761	78482400	815782	480798	1216573	1135206	49640	10357300	2245	663	1204	101455	N
20141128Q052	1417350766	78363610	812115	481714	1230890	1134646	49697	10438170	2402	1044	605	111526	N
20141128Q053	1417353773	77799650	826032	491522	1248368	1129485	50176	10517210	2407	177	1169	112068	N
20141128Q054	1417356779	78240180	829558	495523	1269075	1138313	50640	10633780	2082	1050	243	130093	N
20141128Q055	1417359784	77918970	849958	498538	1289992	1136919	51198	10830160	2038	1845	729	111507	N
20141128Q056	1417362791	77347840	832289	505036	1311468	1130690	51823	11090240	2883	1076	402	107905	N
20141128Q057	1417365797	77321470	849501	509841	1331260	1132841	51978	11110380	2011	1895	720	113180	N
20141128Q058	1417368803	77134070	849807	519370	1359098	1133109	52774	11418950	2581	2496	890	124591	N



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141128Q059	1417371809	76 969 450	861 431	524 411	1 380 451	1 132 826	52 828	11 405 030	2658	968	1242	124 087	N
20141128Q060	1417374813	76 706 870	868 869	528 273	1 403 700	1 131 637	53 327	11 520 700	2831	3017	974	133 635	N
20141128Q061	1417377819	76 944 210	886 220	537 908	1 437 792	1 138 307	53 807	11 726 880	2749	2082	3119	148 633	N
20141128Q062	1417380825	76 489 680	888 696	547 354	1 466 783	1 132 587	54 791	12 004 070	3691	1447	1325	136 414	N
20141128Q063	1417383832	76 829 850	884 108	555 239	1 491 165	1 140 597	54 784	12 024 590	3371	2744	2137	134 444	N
20141128Q064	1417386835	76 386 420	908 161	563 215	1 542 355	1 140 455	55 699	12 353 830	3267	3476	2533	171 997	N
20141128Q065	1417389842	76 393 590	899 534	573 810	1 565 305	1 143 290	56 397	12 481 820	3331	3580	2088	144 027	N
20141128Q066	1417392847	75 892 420	917 458	575 721	1 591 885	1 139 484	57 074	12 849 870	3214	3841	1926	147 731	N
20141128Q067	1417395853	75 809 190	911 111	591 828	1 641 421	1 141 124	57 493	13 017 570	3699	3156	2416	161 494	N
20141128Q068	1417398861	75 394 820	932 790	603 629	1 685 707	1 141 163	58 559	13 289 230	4001	4182	1344	170 044	N
20141128Q069	1417401866	75 236 290	934 131	609 679	1 709 638	1 140 360	58 351	13 288 270	2476	3093	1868	180 420	N
20141128Q070	1417404872	74 888 380	942 016	609 542	1 737 914	1 138 197	59 412	13 587 220	3362	4363	1478	179 415	N
20141128Q071	1417407878	74 772 540	979 922	620 040	1 789 878	1 142 443	59 439	13 668 510	4078	5099	2472	179 239	N
20141128Q072	1417410884	74 312 980	972 998	627 512	1 833 391	1 140 541	61 030	14 259 770	3555	4821	1571	214 122	N
20141128Q073	1417413890	74 370 390	971 737	658 896	1 879 820	1 147 412	61 157	14 331 360	3359	5167	2246	202 091	N
20141128Q074	1417416899	74 133 310	977 596	664 395	1 913 318	1 145 601	61 675	14 477 970	3413	4765	1561	218 667	N
20141128Q075	1417419906	74 262 960	1 019 302	675 088	1 969 958	1 153 462	62 717	14 804 280	4345	6069	1849	206 918	N
20141128Q076	1417422914	73 619 820	1 046 651	663 820	2 003 302	1 147 480	63 302	14 984 800	3810	6206	1916	217 132	N
20141128Q077	1417425922	73 416 540	1 047 108	680 792	2 050 131	1 147 124	63 795	15 186 980	4432	5814	4207	217 065	N
20141128Q078	1417428930	72 944 550	1 055 730	692 965	2 097 059	1 145 434	64 697	15 505 200	4583	7098	2595	231 688	N
20141128Q079	1417431939	72 617 290	1 053 737	712 741	2 152 604	1 146 310	65 209	15 827 480	4777	7189	3226	231 856	N
20141128Q080	1417434945	72 240 630	1 053 724	728 265	2 206 039	1 145 704	66 540	16 172 480	4072	7769	3773	251 958	N
20141128Q081	1417437953	71 824 800	1 088 318	734 297	2 256 741	1 143 791	66 902	16 413 930	4461	8219	4231	258 325	N
20141128Q082	1417440960	71 613 750	1 091 627	745 344	2 293 049	1 143 780	67 172	16 473 620	5367	9273	2360	283 847	N
20141128Q083	1417443968	71 337 290	1 092 878	763 988	2 355 430	1 146 779	67 501	16 628 610	5245	9526	1910	267 893	N
20141128Q084	1417446977	71 079 620	1 108 670	780 639	2 409 621	1 145 636	68 935	17 098 230	5036	9977	2331	287 945	N
20141128Q085	1417449984	71 025 210	1 115 508	792 018	2 454 952	1 148 905	69 426	17 279 510	5353	11 748	3056	286 006	N
20141128Q086	1417452991	70 469 520	1 125 343	801 680	2 503 516	1 147 312	70 345	17 714 560	5536	12 211	3307	316 864	N
20141128Q087	1417455998	70 365 160	1 144 140	825 434	2 576 130	1 151 265	70 201	17 633 520	6132	12 518	3947	318 047	N
20141128Q088	1417459005	69 584 580	1 145 370	833 056	2 632 287	1 145 250	71 617	18 272 290	5397	15 224	3705	334 958	N
20141128Q089	1417462011	69 794 830	1 148 442	847 352	2 663 056	1 152 209	71 168	17 985 050	5070	12 440	4742	319 850	N
20141128Q090	1417465017	69 687 060	1 170 754	868 689	2 733 883	1 154 587	73 209	18 552 080	6086	14 934	4038	329 349	N
20141128Q091	1417468023	69 061 840	1 179 263	873 153	2 774 057	1 149 922	73 249	18 676 690	6407	16 106	4232	341 408	N
20141128Q092	1417471029	69 270 560	1 188 491	888 045	2 834 135	1 157 279	73 965	18 831 120	6549	16 622	5328	351 075	N
20141128Q093	1417474036	69 388 880	1 200 345	918 295	2 906 661	1 164 118	75 143	19 257 120	6846	18 446	4525	362 008	N
20141128Q094	1417477041	68 733 060	1 214 907	916 996	2 941 722	1 159 458	75 612	19 489 210	7186	19 993	4761	375 767	N
20141128Q095	1417480045	68 500 320	1 208 586	937 158	2 985 977	1 159 204	76 300	19 645 450	6967	20 318	4692	400 867	N
20141128Q096	1417483052	68 509 140	1 207 720	955 370	3 044 427	1 162 327	76 403	19 733 250	7306	22 195	5440	402 638	N
20141128Q097	1417486058	68 238 250	1 224 055	963 553	3 069 280	1 162 188	78 210	20 317 640	7014	22 253	6661	421 562	N
20141128Q098	1417489064	68 004 960	1 223 931	968 862	3 124 158	1 164 146	79 391	20 630 570	7497	26 004	7693	419 242	N
20141128Q099	1417492069	67 611 940	1 236 302	967 379	3 127 922	1 159 191	78 042	20 244 280	7485	24 638	5282	420 506	N
20141128Q100	1417495076	67 776 840	1 217 005	1 004 796	3 194 225	1 168 008	79 173	20 622 990	8556	26 689	6175	433 141	N
20141128Q101	1417498081	67 288 550	1 226 364	1 004 541	3 207 185	1 159 637	78 833	20 533 710	7886	28 203	7210	440 012	N
20141128Q102	1417501088	67 221 320	1 230 239	1 017 677	3 256 357	1 164 304	80 461	21 030 960	7912	30 071	7070	438 542	N
20141128Q103	1417504092	67 067 990	1 240 024	1 037 171	3 303 492	1 165 059	80 566	20 834 760	7911	29 705	8040	448 757	N
20141128Q104	1417507098	66 903 860	1 253 845	1 044 989	3 343 901	1 165 394	81 180	21 214 250	7833	32 761	9040	468 978	N
20141128Q105	1417510104	66 340 670	1 247 387	1 062 294	3 373 855	1 159 873	82 058	21 438 680	8090	36 544	9097	487 690	N
20141128Q106	1417513110	65 982 290	1 257 688	1 058 351	3 394 265	1 158 128	81 922	21 351 360	8717	36 417	11 392	491 483	N
20141128Q107	1417516118	65 861 790	1 235 753	1 074 767	3 404 738	1 156 081	83 768	21 721 560	7649	36 474	10 276	501 415	N
20141128Q108	1417519124	65 871 860	1 251 586	1 084 223	3 442 237	1 160 018	84 177	21 662 020	8960	38 396	11 872	492 411	N
20141128Q109	1417522130	65 700 800	1 263 276	1 089 767	3 478 565	1 158 651	82 786	21 248 350	8491	38 667	12 371	497 480	N
20141128Q110	1417525138	65 699 170	1 268 373	1 092 554	3 495 593	1 161 538	83 649	21 323 100	8214	39 121	13 252	500 341	N
20141128Q111	1417528144	65 772 200	1 289 001	1 112 370	3 547 447	1 166 332	85 216	21 437 740	8767	41 079	12 635	519 585	N
20141128Q112	1417531153	65 829 830	1 265 165	1 129 429	3 558 474	1 167 067	85 171	21 572 100	8658	40 078	12 619	522 936	N
20141128Q113	1417534159	65 567 650	1 277 309	1 125 273	3 563 383	1 163 492	85 119	21 813 810	9429	39 219	12 230	503 305	N
20141128Q114	1417537165	65 283 320	1 274 723	1 122 652	3 557 254	1 158 580	84 503	21 718 400	8542	37 752	12 049	504 255	N
20141128Q115	1417540170	65 504 280	1 278 025	1 133 271	3 584 117	1 163 972	84 023	21 618 390	8493	37 994	12 310	510 459	N
20141128Q116	1417543177	65 561 190	1 285 226	1 138 268	3 595 883	1 167 464	85 050	21 881 460	8409	37 229	12 977	514 582	N
20141128Q117	1417546181	65 257 530	1 268 811	1 127 433	3 569 943	1 159 509	85 146	21 980 630	8362	34 634	10 029	504 503	N
20141128Q118	1417549185	65 483 580	1 285 344	1 131 865	3 601 217	1 163 474	86 289	22 120 820	9211	35 310	14 270	528 225	N
20141128Q119	1417552189	65 274 770	1 283 607	1 131 409	3 594 882	1 162 258	85 266	21 955 860	9321	35 441	11 789	509 526	N
20141128Q120	1417555191	65 437 020	1 277 856	1 139 123	3 604 640	1 163 789	87 607	22 334 640	8790	32 597	10 902	502 742	N
20141128Q121	1417558193	65 744 580	1 293 410	1 147 673	3 621 616	1 169 657	85 831	21 846 290	9147	31 014	13 709	514 712	N
20141128Q122	1417561195	65 139 840	1 284 631	1 139 348	3 591 014	1 159 057	85 577	22 038 690	8116	30 605	11 681	506 295	N
20141128Q123	1417564199	65 274 250	1 277 101	1 135 202	3 590 833	1 161 263	85 721	21 979 540	8856	28 950	11 012	494 473	N
20141128Q124	1417567201	65 597 830	1 284 895	1 142 014	3 596 550	1 162 683	84 200	21 624 970	8874	28 606	11 936	497 565	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141128Q125	1417570203	65 744 430	1 277 796	1 145 576	3 616 453	1 167 372	88 235	22 669 450	9417	28 793	11 526	504 759	N
20141128Q126	1417573206	65 599 680	1 278 822	1 136 377	3 589 690	1 165 216	84 408	21 785 920	8006	25 313	9402	498 377	N
20141128Q127	1417576208	65 542 050	1 303 252	1 126 902	3 598 482	1 163 196	85 569	22 068 150	8956	23 770	9244	487 482	N
20141128Q128	1417579210	65 463 660	1 275 738	1 130 535	3 577 040	1 161 012	85 607	22 063 850	8642	24 275	9467	505 418	N
20141128Q129	1417582212	65 447 240	1 285 635	1 125 935	3 566 013	1 161 938	83 769	21 515 720	7678	21 565	8611	479 885	N
20141128Q130	1417585216	65 781 390	1 286 527	1 134 726	3 580 505	1 165 220	85 140	21 843 540	8732	22 487	9077	469 288	N
20141128Q131	1417588220	65 699 040	1 295 080	1 135 249	3 583 582	1 165 560	86 667	22 281 110	8656	20 243	9669	464 858	N
20141128Q132	1417591225	65 249 110	1 279 525	1 117 825	3 538 109	1 154 519	84 814	21 750 890	8863	20 262	7469	466 142	N
20141128Q133	1417594228	65 512 420	1 269 657	1 130 824	3 555 054	1 157 652	84 623	21 489 550	8234	18 515	8058	456 852	N
20141128Q134	1417597232	65 449 980	1 267 983	1 123 292	3 542 892	1 157 632	84 557	21 134 640	8134	19 524	7452	450 498	N
20141128Q135	1417600237	135 777 700	40 226	39 385	56 227	1 810 895	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q136	1417603241	145 156 300	24 797	46 368	53 834	1 819 682	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q137	1417606245	161 877 300	24 094	42 927	59 725	2 041 989	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q138	1417609200	161 009 200	19 911	50 502	59 004	2 029 898	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q139	1417612254	160 190 000	19 846	47 627	59 170	2 024 538	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q140	1417615261	67 269 080	1 053 500	1 131 891	3 564 070	1 179 634	88 000	19 962 490	7398	14 062	5231	409 411	N
20141128Q141	1417618265	67 406 370	1 052 580	1 123 091	3 554 736	1 175 086	87 645	19 773 980	7684	14 774	4811	411 320	N
20141128Q142	1417621269	67 355 150	962 508	1 177 715	3 545 053	1 168 847	88 070	18 118 150	7313	14 015	6388	401 015	N
20141128Q143	1417624273	207 919 600	71 006	64 955	33 079	2 622 540	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q144	1417627276	208 494 900	118 911	27 026	33 111	2 644 080	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q145	1417630279	209 484 700	66 815	73 641	41 314	2 661 806	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q146	1417633280	74 138 080	571 859	1 137 413	3 628 317	1 183 233	94 595	13 897 200	5624	5426	2593	257 546	N
20141128Q147	1417636283	73 612 530	547 959	1 121 755	3 579 322	1 168 264	92 835	13 612 150	4929	5880	2201	247 473	N
20141128Q148	1417639285	74 177 590	535 180	1 127 939	3 584 341	1 172 131	92 257	13 564 160	4614	5166	1902	212 565	N
20141128Q149	1417642287	73 835 140	554 669	1 112 017	3 550 183	1 163 500	90 935	13 416 510	5473	4747	1482	213 967	N
20141128Q150	1417645289	132 322 800	69 981	50 945	26 701	1 667 990	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q151	1417648291	132 891 000	70 326	51 013	27 965	1 676 493	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q152	1417651293	130 441 100	70 593	51 667	27 220	1 652 566	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q153	1417654296	65 024 390	1 458 600	1 087 672	3 379 227	1 175 992	81 366	21 795 220	7501	11 084	6664	381 280	N
20141128Q154	1417657297	64 676 300	1 462 911	1 069 083	3 371 449	1 165 593	82 983	22 432 870	7501	10 918	5289	405 403	N
20141128Q155	1417660300	65 220 270	1 450 098	1 093 461	3 390 572	1 170 375	80 458	21 675 160	7217	9251	5824	430 127	N
20141128Q156	1417663302	64 649 410	1 421 019	1 079 041	3 348 526	1 156 040	80 814	22 000 240	7614	9417	4546	421 234	N
20141128Q157	1417666304	181 107 700	146 134	21 840	27 391	2 279 965	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q158	1417669306	178 527 200	147 728	24 428	29 265	2 260 768	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q159	1417672308	178 803 200	145 621	24 841	29 669	2 261 829	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q160	1417675310	69 933 960	787 768	1 099 677	3 456 778	1 172 059	87 403	17 106 330	5114	4780	4149	326 193	N
20141128Q161	1417678312	69 979 560	788 978	1 092 598	3 446 792	1 167 885	86 994	17 058 200	4977	4371	1596	323 441	N
20141128Q162	1417681316	70 108 550	769 267	1 095 639	3 440 393	1 163 136	86 285	17 022 060	5651	4898	2572	291 212	N
20141128Q163	1417684320	51 776 520	539 187	861 143	2 586 758	868 983	62 845	12 356 050	8558	3391	2045	317 373	N
20141128Q164	1417687325	70 430	33 893	32 95	17 902	32 364	49	43 678	31	-258	-195	19 002	V
20141128Q165	1417695273	173 137 600	135 304	45 947	96 644	2 371 599	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q166	1417698274	132 344 800	127 382	24 699	45 594	1 744 487	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q167	1417701278	120 503 700	121 196	20 901	34 130	1 555 963	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q168	1417704286	61 769 400	1 102 130	1 054 564	3 114 148	1 110 398	77 314	18 959 220	4396	4203	4746	307 585	N
20141128Q169	1417707289	62 639 090	1 119 754	1 064 948	3 157 328	1 118 137	77 652	19 131 750	4981	4224	3225	305 188	N
20141128Q170	1417710293	62 592 880	1 169 395	1 014 216	3 150 016	1 108 905	77 613	19 338 560	4777	4305	3780	318 478	N
20141128Q171	1417713297	62 365 060	1 162 465	1 003 168	3 128 861	1 098 140	77 033	19 232 540	4751	3707	3976	301 686	N
20141128Q172	1417716301	62 261 300	1 088 329	1 049 672	3 116 922	1 090 364	77 944	19 612 080	4751	2846	2866	311 481	N
20141128Q173	1417719305	62 556 330	1 086 610	1 046 678	3 112 457	1 089 272	75 844	19 003 400	4862	2026	3554	306 663	N
20141128Q174	1417722310	64 021 150	1 190 757	1 015 279	3 200 086	1 112 340	78 071	19 571 280	5551	3288	3936	304 095	N
20141128Q175	1417725314	62 703 240	1 157 271	996 693	3 124 001	1 086 415	75 850	19 211 130	5369	3312	2945	301 755	N
20141128Q176	1417728318	62 724 470	1 138 291	999 264	3 102 927	1 083 263	75 768	19 305 750	4229	1922	2662	304 604	N
20141128Q177	1417731321	62 736 380	1 134 361	993 662	3 090 826	1 079 268	74 617	18 983 450	3818	805	2172	304 540	N
20141128Q178	1417734325	62 300 660	1 138 359	979 499	3 071 400	1 072 620	74 434	18 918 450	3335	-432	2593	328 812	N
20141128Q179	1417737330	63 449 790	1 136 965	993 416	3 093 775	1 088 693	74 180	18 959 100	2791	-1181	804	293 994	N
20141128Q180	1417740334	65 590 300	1 190 578	1 030 772	3 233 508	1 124 142	76 734	19 659 220	601	-3763	1088	304 948	N
20141128Q181	1417743337	65 961 820	1 133 027	1 088 113	3 243 458	1 128 377	77 998	20 042 360	6782	5391	3462	315 289	N
20141128Q182	1417746342	65 656 630	1 130 159	1 089 044	3 241 128	1 123 365	76 652	19 630 220	7725	5173	3550	315 417	N
20141128Q183	1417749345	65 530 800	1 120 113	1 078 709	3 211 218	1 120 938	75 564	19 622 190	5666	2285	5594	328 899	N
20141128Q184	1417752350	65 421 330	1 122 454	1 074 664	3 201 376	1 118 522	74 579	19 417 100	6311	2647	3600	299 776	N
20141128Q185	1417755354	65 362 330	1 117 440	1 066 880	3 184 343	1 115 724	74 611	19 478 880	4389	1838	2402	308 893	N
20141128Q186	1417758358	65 552 420	1 118 718	1 073 911	3 202 431	1 119 021	75 393	19 628 710	5212	1830	3906	309 856	N
20141128Q187	1417761362	65 233 040	1 103 418	1 062 109	3 170 068	1 112 645	74 401	19 426 730	5688	2109	3035	301 810	N
20141128Q188	1417764362	65 385 170	1 116 993	1 065 005	3 187 053	1 113 968	75 374	19 739 580	6135	2153	4521	294 617	N
20141128Q189	1417767364	65 705 450	1 113 146	1 068 622	3 189 013	1 119 060	75 500	19 699 820	5778	1339	2044	302 730	N
20141128Q190	1417770368	65 812 550	1 122 977	1 068 026	3 194 907	1 120 190	73 929	19 222 550	5638	1550	3126	309 023	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141128Q191	1417773372	117 198 200	45 520	55 779	52 585	1 445 500	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q192	1417776375	105 244 300	46 552	53 415	50 444	1 314 703	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q193	1417779379	119 698 000	47 749	57 416	55 053	1 491 572	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q194	1417782383	108 583 300	49 654	54 546	51 506	1 356 713	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q195	1417785387	63 693 230	1 495 418	1 059 048	3 110 669	1 127 895	73 703	21 076 880	4444	2011	4339	338 556	N
20141128Q196	1417788391	63 513 740	1 491 929	1 047 951	3 094 949	1 120 475	72 005	20 743 580	7353	2297	3732	329 112	N
20141128Q197	1417791395	62 929 550	1 489 068	1 043 639	3 089 688	1 113 017	71 498	20 685 630	6179	1767	2395	323 643	N
20141128Q198	1417794398	63 500 630	1 484 320	1 048 309	3 089 923	1 114 947	71 880	20 850 590	5514	927	2380	333 860	N
20141128Q199	1417797403	164 516 300	52 167	68 637	69 733	2 055 722	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q200	1417800407	151 671 700	50 725	71 130	65 848	1 907 529	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q201	1417803411	148 138 300	50 396	70 203	63 865	1 860 497	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q202	1417806416	63 081 280	1 347 295	1 363 858	4 032 658	1 174 869	93 598	23 702 810	7595	1007	4384	478 374	N
20141128Q203	1417809417	62 542 260	1 399 514	1 282 491	3 994 703	1 160 009	91 476	23 297 330	6850	331	3746	477 569	N
20141128Q204	1417812421	62 673 200	1 382 975	1 279 088	3 972 948	1 155 772	90 405	23 331 040	8333	331	7620	479 570	N
20141128Q205	1417815423	62 364 750	1 387 012	1 275 234	3 967 265	1 148 922	88 761	22 900 040	7448	331	3548	475 404	N
20141128Q206	1417818427	140 755 400	42 276	64 787	56 674	1 768 994	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q207	1417821432	141 761 900	38 989	68 048	56 309	1 781 819	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q208	1417824436	131 096 600	38 684	65 435	53 719	1 651 729	0	0	0	0	0	0	V
20141128Q209	1417827437	9 704 759	423 493	408 722	1 196 806	269 986	33 709	9 230 819	3559	0	336	209 617	N
20141211Q001	1418333798	50 577	-5739	-545	-1794	67 123	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q002	1418336804	119 513 600	26 693	50 237	46 780	1 491 883	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q003	1418339810	144 554 300	28 375	60 354	59 066	1 792 684	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q004	1418342818	148 920 000	34 638	67 007	63 792	1 856 368	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q005	1418345826	149 125 700	33 396	70 419	65 892	1 860 723	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q006	1418348834	83 453 870	745 129	449 893	982 139	1 180 841	45 859	8 870 309	518	-332	-1014	52 115	N
20141211Q007	1418351843	82 698 400	750 711	450 436	1 001 103	1 170 831	46 359	9 054 195	152	-193	-780	65 403	N
20141211Q008	1418354850	82 235 560	753 159	455 691	1 014 197	1 166 844	46 599	9 149 634	789	-179	-148	61 747	N
20141211Q009	1418357858	83 818 560	772 384	468 730	1 049 983	1 188 209	48 352	9 450 723	572	625	-2513	64 179	N
20141211Q010	1418360866	82 296 930	759 565	464 237	1 034 506	1 168 188	47 350	9 297 123	878	-126	2707	67 296	N
20141211Q011	1418363874	83 119 120	772 833	467 238	1 054 337	1 179 513	48 241	9 479 400	699	-758	2650	66 165	N
20141211Q012	1418366884	82 877 430	761 797	469 926	1 056 072	1 174 097	48 119	9 514 280	2591	668	164	70 543	N
20141211Q013	1418369894	82 328 790	770 843	471 687	1 066 004	1 169 522	49 004	9 595 724	1189	-136	863	75 188	N
20141211Q014	1418372903	83 990 330	789 763	483 092	1 089 469	1 193 420	50 633	9 814 345	2138	895	1936	79 791	N
20141211Q015	1418375913	83 448 120	791 051	475 688	1 081 595	1 185 601	49 871	9 713 051	2125	1052	511	85 909	N
20141211Q016	1418378922	83 295 260	786 643	477 888	1 083 495	1 183 665	50 195	9 720 552	2320	950	2551	86 440	N
20141211Q017	1418381933	83 491 560	794 775	475 866	1 090 165	1 188 512	50 348	9 731 935	2383	-96	-1563	80 237	N
20141211Q018	1418384945	82 897 130	785 474	478 264	1 087 289	1 178 254	50 326	9 694 962	1587	142	6	87 156	N
20141211Q019	1418387957	78 420 720	759 232	461 224	1 049 884	1 118 274	48 961	9 439 893	1673	960	-714	80 898	N
20141211Q020	1418390968	83 336 560	787 696	479 176	1 089 090	1 184 380	50 076	9 661 193	2128	722	1121	80 576	N
20141211Q021	1418393981	82 331 000	781 002	479 037	1 087 510	1 171 547	49 871	9 630 843	972	392	1102	87 606	N
20141211Q022	1418396993	82 240 370	788 518	477 792	1 090 308	1 171 329	50 208	9 630 507	2067	298	559	87 130	N
20141211Q023	1418400005	83 425 970	800 485	485 992	1 110 625	1 187 655	51 112	9 812 139	860	-832	629	87 532	N
20141211Q024	1418403015	83 492 750	810 723	487 157	1 119 143	1 189 967	51 014	9 843 637	2166	115	1818	90 251	N
20141211Q025	1418406028	82 095 280	794 257	479 910	1 102 980	1 168 969	50 515	9 683 258	1853	1689	39	81 707	N
20141211Q026	1418409035	82 640 530	803 875	489 232	1 121 717	1 178 256	51 125	9 837 610	1097	-426	1544	88 034	N
20141211Q027	1418412044	82 912 460	820 160	492 150	1 138 264	1 184 200	51 686	10 003 060	2167	-734	1258	84 986	N
20141211Q028	1418415053	82 946 780	807 092	491 702	1 139 228	1 184 947	51 685	9 954 426	2609	734	409	82 953	N
20141211Q029	1418418064	83 213 360	815 438	490 684	1 137 496	1 188 034	51 535	9 894 784	2655	589	2014	85 923	N
20141211Q030	1418421071	82 730 410	812 970	494 360	1 144 482	1 181 746	51 740	9 936 900	2711	1274	1041	88 122	N
20141211Q031	1418424080	82 818 170	822 461	496 953	1 159 774	1 184 522	52 477	10 143 330	1647	882	353	92 791	N
20141211Q032	1418427088	82 269 880	815 200	495 751	1 151 727	1 177 641	52 142	10 044 790	2131	579	1627	91 404	N
20141211Q033	1418430096	82 835 490	824 747	497 357	1 164 823	1 185 151	51 895	10 086 080	2815	280	-238	90 601	N
20141211Q034	1418433104	82 103 480	830 305	495 774	1 170 071	1 177 074	52 428	10 097 390	2058	270	2212	91 290	N
20141211Q035	1418436113	82 303 680	822 470	499 903	1 175 025	1 179 949	52 785	10 134 570	2548	578	-358	85 672	N
20141211Q036	1418439121	82 347 630	828 680	504 177	1 185 759	1 182 512	52 655	10 185 860	1787	-122	1710	92 374	N
20141211Q037	1418442128	82 308 060	822 630	504 571	1 185 345	1 179 870	52 759	10 184 710	1842	154	426	97 165	N
20141211Q038	1418445136	82 214 890	830 310	507 521	1 195 244	1 179 922	52 359	10 151 880	2470	489	-156	94 396	N
20141211Q039	1418448144	82 837 820	844 350	510 936	1 211 215	1 190 711	53 224	10 296 670	1786	634	588	98 708	N
20141211Q040	1418451155	82 366 270	837 893	514 064	1 212 211	1 185 291	53 264	10 376 920	2424	-447	553	93 165	N
20141211Q041	1418454160	83 148 530	854 836	522 097	1 243 597	1 196 522	54 503	10 613 550	2038	1287	-439	98 899	N
20141211Q042	1418457168	81 657 300	847 480	519 362	1 242 258	1 178 436	54 297	10 606 150	1718	92	478	99 071	N
20141211Q043	1418460176	82 322 670	856 590	523 700	1 253 311	1 187 085	54 153	10 619 900	1482	-135	738	106 140	N
20141211Q044	1418463185	82 063 080	863 867	525 430	1 262 235	1 183 467	54 473	10 612 200	2890	986	1135	100 085	N
20141211Q045	1418466191	82 683 890	887 611	526 815	1 286 160	1 196 496	55 621	10 888 950	2718	2049	839	103 591	N
20141211Q046	1418469198	82 010 380	872 553	530 624	1 286 128	1 187 786	55 396	10 914 920	3051	990	670	92 776	N
20141211Q047	1418472205	82 006 850	876 242	536 854	1 302 163	1 189 240	55 538	10 937 390	3627	2429	-390	102 543	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141211Q048	1418475213	82018270	882616	542783	1319939	1191752	56530	11194060	1601	1985	1907	108723	N
20141211Q049	1418478219	82046470	889950	548188	1341668	1192743	56312	11132760	2910	1340	1602	109988	N
20141211Q050	1418481225	82373300	898806	547817	1348226	1198669	56761	11217410	3321	1015	459	109975	N
20141211Q051	1418484231	81445040	893941	549102	1353208	1187925	56165	11167050	2057	1073	-282	107227	N
20141211Q052	1418487237	82381030	917741	553711	1381161	1201898	57312	11392400	2614	1062	1948	114404	N
20141211Q053	1418490244	81663220	903719	560145	1385388	1192303	56972	11357640	2512	362	932	106940	N
20141211Q054	1418493249	81856510	914660	570381	1412797	1196312	57877	11590830	4031	2088	219	117594	N
20141211Q055	1418496255	81507760	921518	573463	1436655	1196359	59190	11921090	3769	1613	161	114598	N
20141211Q056	1418499259	81064900	928835	573347	1446155	1191199	58732	11818390	4206	2066	2075	120837	N
20141211Q057	1418502268	80534070	932844	570950	1450845	1184933	57731	11699520	2594	1024	777	123601	N
20141211Q058	1418505271	81009200	938819	586418	1492742	1194491	59941	12215280	3358	1107	276	129119	N
20141211Q059	1418508275	81062090	946534	596649	1527496	1198156	60243	12237300	4042	2881	1392	138719	N
20141211Q060	1418511281	81010780	962340	605650	1559625	1201421	61111	12492550	3138	2222	1804	146782	N
20141211Q061	1418514288	80981930	971113	608217	1582400	1204725	61317	12616010	1607	2149	2594	140572	N
20141211Q062	1418517294	80487120	961183	613017	1584333	1197339	62015	12813690	3424	1552	2210	137448	N
20141211Q063	1418520300	80630060	973965	617988	1612784	1202443	62411	12933840	3871	3845	1314	143786	N
20141211Q064	1418523307	81055840	982391	626921	1634386	1209029	62419	12931370	2635	1854	1503	145805	N
20141211Q065	1418526312	80410940	988406	634664	1663386	1203948	63103	13235480	3057	1108	1080	145393	N
20141211Q066	1418529318	80002050	990210	637265	1683105	1200343	62969	13139500	4231	1675	1772	150192	N
20141211Q067	1418532324	80191390	1007589	646990	1719553	1206378	64344	13561020	2944	2342	-73	147282	N
20141211Q068	1418535328	80041560	1023042	643589	1739829	1204819	65247	13892910	3462	1736	-2211	154932	N
20141211Q069	1418538334	80286150	1024183	661989	1766542	1211142	64459	13661440	2571	1888	1134	162127	N
20141211Q070	1418541340	80103860	1016900	669983	1797814	1210319	65529	13907620	4794	2795	881	160160	N
20141211Q071	1418544345	79924020	1034449	674304	1827275	1212208	66112	14129570	4810	2939	1284	168002	N
20141211Q072	1418547349	79277530	1040149	687256	1868809	1209043	66237	14288570	3615	2015	1370	171826	N
20141211Q073	1418550354	78528750	1069468	677155	1903483	1201780	67420	14695980	3887	3370	177	180494	N
20141211Q074	1418553359	78225060	1057701	704496	1943810	1200435	68241	14933640	3872	3171	-1521	180165	N
20141211Q075	1418556363	78486630	1064706	721700	1982939	1206437	69073	15134190	4913	3905	3161	193852	N
20141211Q076	1418559367	78372130	1070395	723735	1998016	1206750	68967	15111740	4344	3735	546	185571	N
20141211Q077	1418562371	78129260	1081030	728297	2030166	1207572	68812	15173250	4411	4135	2228	195582	N
20141211Q078	1418565375	78012500	1091892	742257	2073418	1207786	69563	15322290	5297	3723	195	191881	N
20141211Q079	1418568379	77394590	1088763	745114	2093045	1203063	69600	15355860	4385	3740	769	202991	N
20141211Q080	1418571384	77425730	1108863	753400	2134400	1208082	70349	15629490	5178	4339	2653	206601	N
20141211Q081	1418574387	77755020	1124392	782364	2218160	1219530	71700	16019280	4808	5849	2135	216653	N
20141211Q082	1418577393	76576660	1126724	785465	2241877	1206840	72787	16450140	4845	5654	4112	216008	N
20141211Q083	1418580399	76024400	1118669	794159	2268641	1200208	72963	16559230	5042	5912	-719	228879	N
20141211Q084	1418583403	76994420	1136625	814569	2327260	1216285	72601	16437870	4344	4339	1070	232505	N
20141211Q085	1418586407	76394100	1192932	796237	2394652	1216636	74157	16912170	5707	5066	2002	239428	N
20141211Q086	1418589411	77063070	1170410	846959	2459606	1229519	75548	17319860	5704	6197	2313	243411	N
20141211Q087	1418592415	76285990	1182094	862999	2502996	1223552	75708	17390760	5851	5688	4581	251406	N
20141211Q088	1418595422	76030260	1233467	845842	2568412	1225506	76688	17817510	4934	5808	4612	257855	N
20141211Q089	1418598425	75982060	1207670	889339	2617932	1227474	77764	18085380	5537	7295	1097	274288	N
20141211Q090	1418601430	74677420	1186527	898547	2622697	1211557	77755	18184320	5239	6740	4353	280596	N
20141211Q091	1418604433	74963250	1197592	926299	2707515	1221991	79769	18918900	5802	8773	6660	297194	N
20141211Q092	1418607438	75320630	1222842	940834	2777793	1232204	79328	18699470	6985	8076	3874	296114	N
20141211Q093	1418610443	74762680	1230446	955482	2833487	1230045	81811	19454120	6201	9109	3831	301681	N
20141211Q094	1418613450	74012750	1224526	975553	2879614	1222826	81176	19475030	6133	8747	2464	316529	N
20141211Q095	1418616454	73975360	1246316	986996	2936579	1226617	83308	20016420	6755	9325	744	328595	N
20141211Q096	1418619461	73342260	1246444	994635	2966639	1221371	82498	19894460	7823	11352	4289	328857	N
20141211Q097	1418622466	73397370	1254609	1005550	3007335	1226000	81922	19686930	7545	10511	4117	330998	N
20141211Q098	1418625472	73710650	1256146	1034901	3080346	1235587	84081	20391900	7036	10610	5685	339694	N
20141211Q099	1418628478	72609230	1257405	1038653	3114766	1224580	84327	20460450	6478	11261	2571	349780	N
20141211Q100	1418631485	72346960	1255262	1048883	3151184	1222233	85441	20886970	7377	12969	4005	369155	N
20141211Q101	1418634490	71694510	1251577	1063421	3188142	1218736	84986	20821070	7756	12913	4346	374443	N
20141211Q102	1418637497	72750640	1294441	1090217	3283528	1238265	86524	21235300	6475	12653	2750	379549	N
20141211Q103	1418640503	72056460	1349704	1046061	3328029	1230864	86581	21279740	8784	15196	4616	381591	N
20141211Q104	1418643510	72064290	1287392	1118931	3375675	1236412	87488	21503880	7469	16027	3933	386358	N
20141211Q105	1418646517	70963250	1275730	1180552	3377706	1221667	88489	22063510	8368	16415	6159	418306	N
20141211Q106	1418649525	71483980	1288972	1133325	3429120	1234316	88169	21916060	8999	17333	9133	418100	N
20141211Q107	1418652534	72391920	1305835	1162847	3515165	1250963	89338	22166240	7326	18645	3506	424478	N
20141211Q108	1418655542	72469820	1317405	1172519	3564018	1256931	89950	22300230	8403	18671	6793	429733	N
20141211Q109	1418658551	71524990	1314032	1177174	3574861	1244755	90667	22599140	9623	21364	5912	438491	N
20141211Q110	1418661559	70542320	1294175	1180552	3576297	1232878	90260	22453360	8718	19753	5551	436755	N
20141211Q111	1418664567	70768830	1302372	1190909	3612971	1238309	92425	23149060	8992	20973	5248	429828	N
20141211Q112	1418667572	70514630	1293815	1195793	3627303	1236077	90805	22668230	7755	21474	6230	440450	N
20141211Q113	1418670579	68858130	1343309	1124619	3591650	1212381	90264	22683730	9493	25088	6691	456384	N

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141211Q114	1418673585	69 504 670	1 282 588	1 198 195	3 630 102	1 223 526	90 562	22 653 680	9722	23 778	6190	453 016	N
20141211Q115	1418676589	69 665 600	1 282 216	1 207 456	3 651 418	1 226 205	91 264	22 812 770	8204	23 912	6635	469 073	N
20141211Q116	1418679595	69 620 780	1 285 268	1 211 880	3 673 050	1 227 893	91 116	22 838 540	9413	24 599	4607	460 510	N
20141211Q117	1418682600	68 951 390	1 358 878	1 144 718	3 683 377	1 220 716	92 983	23 358 840	9712	26 447	7571	472 069	N
20141211Q118	1418685606	68 598 870	1 350 207	1 168 994	3 712 018	1 216 519	92 679	23 345 660	9208	26 577	8684	477 906	N
20141211Q119	1418688612	68 870 210	1 295 727	1 243 825	3 762 129	1 225 020	94 104	23 663 810	9655	26 538	7881	469 916	N
20141211Q120	1418691618	68 854 100	1 300 082	1 252 679	3 798 655	1 225 674	94 643	23 736 750	9459	28 830	8721	487 273	N
20141211Q121	1418694624	68 787 300	1 380 607	1 205 559	3 834 548	1 230 010	93 218	23 313 450	8870	27 455	9880	494 746	N
20141211Q122	1418697629	68 902 770	1 304 537	1 274 352	3 855 523	1 232 288	94 991	23 755 510	9582	28 185	7757	488 601	N
20141211Q123	1418700636	69 225 780	1 310 199	1 287 924	3 892 844	1 240 293	95 998	23 941 330	11 067	28 913	11 138	499 991	N
20141211Q124	1418703644	69 497 500	1 320 542	1 298 291	3 917 673	1 244 133	95 926	24 004 200	9907	30 013	8072	510 099	N
20141211Q125	1418706650	69 097 980	1 360 110	1 248 483	3 936 188	1 241 508	95 818	23 878 200	10 242	29 420	9689	524 097	N
20141211Q126	1418709656	68 486 120	1 397 478	1 245 052	3 950 272	1 234 866	96 573	24 081 040	10 377	30 301	9181	526 444	N
20141211Q127	1418712664	68 584 200	1 306 390	1 312 719	3 939 297	1 238 116	98 000	24 501 610	10 828	29 883	8321	521 797	N
20141211Q128	1418715674	69 188 730	1 397 761	1 248 042	3 946 391	1 243 761	97 196	24 239 080	10 685	29 322	7296	516 965	N
20141211Q129	1418718682	68 332 210	1 312 566	1 311 282	3 939 665	1 232 421	96 565	24 083 160	11 660	28 265	10 009	518 730	N
20141211Q130	1418721692	68 388 580	1 395 298	1 242 264	3 934 934	1 231 820	96 564	24 035 890	9865	26 928	11 959	510 262	N
20141211Q131	1418724703	69 421 760	1 415 694	1 267 577	4 010 318	1 250 864	99 758	24 920 370	9471	27 667	8778	515 311	N
20141211Q132	1418727712	69 150 340	1 369 425	1 288 882	3 986 593	1 246 376	96 906	23 976 120	9885	25 273	8008	508 400	N
20141211Q133	1418730720	69 211 510	1 402 656	1 258 014	3 978 244	1 246 266	98 431	24 557 450	9709	26 404	9644	506 676	N
20141211Q134	1418733730	68 644 710	1 313 425	1 319 549	3 953 932	1 236 774	97 187	24 148 760	10 027	24 837	9320	514 653	N
20141211Q135	1418736740	68 530 650	1 395 010	1 248 430	3 949 130	1 234 661	95 402	23 537 550	10 171	22 062	7907	521 893	N
20141211Q136	1418739750	68 153 680	1 303 481	1 318 630	3 932 520	1 227 748	97 628	24 283 980	8923	21 618	9527	494 019	N
20141211Q137	1418742760	69 170 710	1 319 102	1 329 402	3 982 463	1 245 060	97 531	24 161 370	9499	20 589	7391	491 791	N
20141211Q138	1418745769	68 636 480	1 311 582	1 319 297	3 947 758	1 234 771	96 554	23 873 840	9653	21 265	8309	496 171	N
20141211Q139	1418730877	158 640 000	43 967	56 733	77 618	1 980 947	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q140	1418751787	160 875 800	43 485	60 211	78 026	2 020 059	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q141	1418754795	159 364 500	42 598	61 290	78 127	2 007 900	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q142	1418757802	66 586 350	1 733 082	1 653 174	5 182 462	1 329 461	123 018	29 780 390	14 349	30 747	12 311	774 212	N
20141211Q143	1418760809	66 142 310	1 735 538	1 644 582	5 188 179	1 318 518	121 046	29 357 210	13 914	30 720	12 965	800 914	N
20141211Q144	1418763813	66 245 110	1 717 702	1 631 174	5 139 759	1 309 629	121 860	29 739 860	14 483	30 643	13 828	804 881	N
20141211Q145	1418766819	65 875 810	1 589 682	1 721 539	5 105 182	1 297 500	119 918	29 349 390	14 422	29 002	13 639	826 311	N
20141211Q146	1418769825	148 017 300	44 400	47 859	74 013	1 852 033	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q147	1418772829	143 302 900	43 783	50 769	69 942	1 799 439	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q148	1418775834	146 876 800	41 160	53 338	70 669	1 847 062	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q149	1418778840	69 257 230	1 093 606	1 038 610	3 098 647	1 180 847	80 892	19 534 870	7313	7813	4604	382 197	N
20141211Q150	1418781845	69 707 550	1 083 834	1 033 474	3 084 135	1 179 562	78 842	19 035 010	6343	6081	4082	341 631	N
20141211Q151	1418784852	69 729 770	1 078 234	1 030 020	3 069 279	1 174 630	79 184	19 256 970	7337	5491	4290	316 156	N
20141211Q152	1418787857	70 028 340	1 083 497	1 023 963	3 065 201	1 176 895	78 651	19 150 210	8309	6851	3473	319 683	N
20141211Q153	1418790864	174 773 100	40 896	72 809	84 099	2 188 118	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q154	1418793870	179 201 000	41 673	74 486	85 472	2 244 713	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q155	1418796877	174 155 100	43 333	75 231	83 709	2 188 751	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q156	1418799885	64 183 720	2 310 284	2 375 561	7 342 803	1 467 500	163 525	38 184 970	29 773	29 021	8424	1 193 798	N
20141211Q157	1418802896	63 900 730	2 275 975	2 383 634	7 360 667	1 455 586	162 500	37 983 520	27 048	31 534	11 311	1 310 361	N
20141211Q158	1418805906	64 715 900	2 291 089	2 378 745	7 379 524	1 459 497	163 125	38 294 670	28 986	33 932	12 549	1 376 259	N
20141211Q159	1418808914	64 180 290	2 292 209	2 383 820	7 375 438	1 448 493	161 048	37 843 080	28 093	34 656	15 299	1 443 014	N
20141211Q160	1418811926	142 930 600	43 497	45 423	73 758	1 785 903	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q161	1418814938	146 505 100	42 146	51 393	72 228	1 838 979	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q162	1418817948	141 775 000	41 708	51 390	69 627	1 785 472	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q163	1418820960	71 359 510	925 610	865 976	2 566 417	1 155 758	68 154	16 369 950	8023	2637	4768	401 097	N
20141211Q164	1418823972	71 634 080	924 064	861 711	2 547 220	1 154 844	67 744	16 238 700	7463	2705	1688	309 987	N
20141211Q165	1418826982	71 661 040	960 814	823 096	2 527 367	1 149 115	67 242	16 051 180	7554	3615	2830	263 451	N
20141211Q166	1418829990	71 592 920	953 599	815 534	2 507 098	1 145 108	66 162	15 913 520	7225	1013	1609	232 802	N
20141211Q167	1418833001	211 901 500	48 985	67 756	98 313	2 653 683	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q168	1418836011	209 605 100	52 545	69 036	98 166	2 632 262	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q169	1418839021	207 705 700	51 174	71 504	96 213	2 619 895	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q170	1418842029	101 281 700	2 092 942	1 925 147	6 029 088	1 835 369	142 754	33 593 050	17 313	5534	4641	612 990	N
20141211Q171	1418845037	101 767 700	2 103 143	1 932 573	6 078 230	1 833 547	143 075	33 887 850	17 968	6669	4476	676 418	N
20141211Q172	1418848045	102 045 500	2 086 221	1 939 571	6 091 792	1 833 226	142 872	33 942 750	17 935	7773	4808	710 478	N
20141211Q173	1418851051	102 184 400	2 117 049	1 937 026	6 115 371	1 832 713	142 696	33 868 020	18 396	8035	4793	726 023	N
20141211Q174	1418854057	122 921 600	40 527	45 372	70 103	1 534 819	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q175	1418857065	120 728 200	37 983	48 335	64 378	1 512 952	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q176	1418860072	122 874 200	39 139	49 621	64 872	1 539 646	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q177	1418863077	53 827 830	1 074 963	963 223	2 983 177	973 951	77 175	18 208 050	10 623	3391	6019	517 065	N
20141211Q178	1418866084	53 563 360	1 049 188	952 517	2 937 378	962 102	75 701	18 024 960	9671	2379	2188	471 367	N
20141211Q179	1418869089	54 004 620	1 003 687	1 004 567	2 954 079	967 219	75 244	17 916 350	10 016	2846	2833	408 425	N



Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141211Q180	1418872094	53 558 870	1 047 328	955 832	2 941 379	956 899	75 803	18 194 050	10 806	1 900	3 849	385 331	N
20141211Q181	1418875100	259 819 800	62 332	67 633	117 036	3 265 960	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q182	1418878106	259 691 200	65 316	76 179	119 980	3 252 688	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q183	1418881113	259 463 900	65 906	75 476	121 329	3 245 714	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q184	1418884118	138 437 400	2 909 299	2 722 953	8 485 331	2 496 208	188 059	44 390 940	24 638	3 805	438	861 958	N
20141211Q185	1418887124	138 373 900	2 905 350	2 686 935	8 424 052	2 479 693	185 196	43 285 130	25 504	4 810	4234	932 368	N
20141211Q186	1418890131	139 494 600	2 926 727	2 692 736	8 459 354	2 492 752	185 240	43 691 170	25 374	4 656	3 487	993 910	N
20141211Q187	1418893138	139 952 600	2 902 662	2 689 890	8 432 529	2 491 365	184 469	43 106 060	25 586	4 828	6 577	1 061 200	N
20141211Q188	1418896146	153 491 200	42 531	51 049	87 479	1 920 594	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q189	1418899154	158 062 500	40 356	54 508	84 728	1 980 185	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q190	1418902163	154 103 600	38 938	51 614	81 784	1 918 176	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q191	1418905170	71 315 390	1 385 617	1 267 054	3 939 957	1 277 536	100 802	23 558 030	15 641	4 108	6 227	791 164	N
20141211Q192	1418908178	70 589 730	1 362 704	1 266 975	3 913 706	1 262 676	98 572	23 121 830	14 560	3 007	860	713 708	N
20141211Q193	1418911186	70 752 810	1 365 264	1 243 776	3 881 994	1 256 822	97 237	22 901 790	15 915	3 239	4 681	654 687	N
20141211Q194	1418914196	70 302 690	1 348 190	1 241 624	3 853 187	1 245 010	96 303	22 743 680	14 272	2 571	3 398	592 164	N
20141211Q195	1418917203	183 940 900	41 009	60 469	90 476	2 266 883	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q196	1418920211	179 320 700	41 061	64 281	88 879	2 228 373	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q197	1418923217	178 504 700	41 291	65 232	88 262	2 212 539	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q198	1418926223	73 586 090	1 010 409	1 256 783	3 938 225	1 255 113	99 662	19 358 820	13 572	1 744	3 420	433 287	N
20141211Q199	1418929229	73 540 870	993 404	1 253 755	3 914 553	1 247 955	99 398	19 433 060	14 251	1 208	1 359	416 282	N
20141211Q200	1418932233	74 358 870	1 001 110	1 258 015	3 935 531	1 254 506	100 346	19 793 760	13 403	1 306	1 689	387 784	N
20141211Q201	1418935239	73 000 470	977 688	1 233 507	3 850 577	1 227 634	97 800	19 229 270	13 341	1 614	4 281	373 173	N
20141211Q202	1418938243	203 214 700	42 539	67 706	98 788	2 492 950	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q203	1418941248	201 389 500	44 890	69 544	97 508	2 489 161	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q204	1418944252	202 178 600	45 108	70 096	98 094	2 500 856	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q205	1418947258	77 377 170	747 660	1 251 512	3 944 777	1 255 137	101 668	15 809 000	12 854	660	−1114	274 859	N
20141211Q206	1418950261	77 521 290	732 438	1 254 438	3 939 073	1 251 123	101 764	15 824 680	11 842	−109	2 522	277 864	N
20141211Q207	1418953266	77 611 760	722 107	1 248 455	3 919 013	1 245 690	100 324	15 700 000	12 576	1 399	281	258 297	N
20141211Q208	1418956272	77 412 390	725 812	1 237 858	3 894 295	1 240 304	99 782	15 599 050	10 937	1 001	2 400	234 256	N
20141211Q209	1418959276	132 340 000	39 040	50 517	68 432	1 654 543	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q210	1418962280	134 933 000	42 030	50 294	70 755	1 688 369	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q211	1418965286	133 019 800	40 898	52 282	69 021	1 669 395	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q212	1418968290	69 455 820	1 607 999	1 153 856	3 544 588	1 236 976	88 054	22 642 790	11 001	306	2 176	346 500	N
20141211Q213	1418971295	70 253 290	1 614 090	1 164 636	3 572 973	1 244 298	88 590	22 961 960	11 151	1 351	4 316	355 849	N
20141211Q214	1418974302	69 898 040	1 614 884	1 138 982	3 538 091	1 233 028	87 288	22 668 310	10 696	736	1 817	340 816	N
20141211Q215	1418977309	69 624 240	1 590 258	1 150 378	3 525 268	1 225 885	85 227	22 101 380	9 610	658	1 715	345 920	N
20141211Q216	1418980316	180 049 600	44 622	69 601	86 427	2 251 332	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q217	1418983322	179 149 400	45 815	69 294	87 307	2 254 051	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q218	1418986330	182 763 800	44 716	72 289	88 489	2 305 411	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q219	1418989337	66 971 640	2 358 893	1 724 438	5 564 935	1 256 564	96 190	23 071 300	11 668	2 024	−183	375 157	N
20141211Q220	1418992344	67 896 180	2 358 856	1 723 915	5 572 877	1 260 966	95 940	23 083 770	10 473	−223	6 438	375 933	N
20141211Q221	1418995352	67 935 420	2 362 837	1 719 006	5 585 095	1 257 634	95 434	23 018 240	10 564	41	3 754	376 316	N
20141211Q222	1418998360	67 975 320	2 347 781	1 723 837	5 568 108	1 252 727	94 297	22 846 110	10 869	1 382	2 242	364 006	N
20141211Q223	1419001368	208 631 500	48 316	73 243	101 393	2 614 393	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q224	1419004378	203 514 500	51 044	73 755	98 387	2 560 249	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q225	1419007387	201 479 600	52 199	73 049	97 595	2 542 305	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q226	1419010395	62 247 910	3 770 373	2 829 337	8 795 005	1 273 052	101 110	22 917 440	10 911	1 111	−422	393 213	N
20141211Q227	1419013398	61 916 980	3 842 462	2 908 769	8 845 288	1 263 143	101 484	23 153 340	9 876	131	3 991	389 360	N
20141211Q228	1419016404	62 411 630	3 765 681	2 856 457	8 851 879	1 262 667	100 142	22 980 100	11 127	1 530	1 814	377 555	N
20141211Q229	1419019409	62 324 950	3 761 454	2 846 483	8 832 869	1 256 178	99 728	23 005 030	10 139	175	1 875	385 564	N
20141211Q230	1419022413	210 919 000	52 544	64 012	104 733	2 636 316	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q231	1419025417	211 739 100	55 352	66 200	102 305	2 661 359	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q232	1419028421	212 339 100	52 232	69 662	101 425	2 674 968	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q233	1419031425	70 446 030	1 764 862	1 863 698	5 856 828	1 266 183	97 919	19 951 260	9 951	837	2 434	345 871	N
20141211Q234	1419034428	71 094 550	1 764 457	1 854 158	5 852 209	1 267 750	97 980	20 105 350	10 489	1 002	3 795	337 349	N
20141211Q235	1419037431	70 833 070	1 754 751	1 850 706	5 827 003	1 257 004	96 983	19 885 170	9 493	656	17	317 864	N
20141211Q236	1419040434	71 360 490	1 760 336	1 849 461	5 856 310	1 259 232	97 332	20 117 360	8 917	155	554	312 217	N
20141211Q237	1419043436	152 561 300	46 131	46 398	80 270	1 907 628	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q238	1419046437	155 007 400	44 040	51 795	77 941	1 945 612	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q239	1419049440	152 433 100	43 350	53 128	75 647	1 916 947	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q240	1419052442	85 997 720	894 408	1 010 858	3 110 475	1 411 162	104 404	20 941 090	10 596	626	2 347	361 451	N
20141211Q241	1419055444	86 557 280	894 500	1 013 123	3 123 088	1 415 083	104 848	21 162 950	11 064	766	2 248	352 964	N
20141211Q242	1419058446	87 026 420	887 892	1 010 051	3 104 789	1 414 306	103 625	20 943 640	11 449	276	1 093	341 181	N
20141211Q243	1419061448	85 745 140	881 576	993 321	3 072 063	1 394 005	103 148	20 827 290	9 247	153	217	339 331	N
20141211Q244	1419064450	120 129 600	40 387	43 663	64 173	1 506 911	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q245	1419067451	120 139 900	40 223	46 271	62 776	1 510 341	0	0	0	0	0	0	V

Tabelle 6.20: Rohintegrale der gaschromatografischen Analysen. (Fortsetzung)

Probe	Zeitstempel	1B	n-Butan	c2B	t2B	NP	2MBA	VA	HS1	HS2	HS3	HS4	V/N
20141211Q246	1419070454	119748300	39917	47343	61906	1507073	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q247	1419073456	74877270	1097047	854190	2593223	1243230	83014	19949620	8640	-119	1885	297445	N
20141211Q248	1419076458	73563940	1061570	853144	2553410	1217848	79886	19187220	8017	76	1946	275957	N
20141211Q249	1419079461	73587070	1071914	839417	2545438	1214777	79411	19068780	8597	601	1184	277546	N
20141211Q250	1419082464	72975280	1065939	838478	2532824	1203824	77739	18646730	8668	20	511	266496	N
20141211Q251	1419085466	154154100	41449	56667	75294	1931871	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q252	1419088470	156604200	42936	61568	76722	1970858	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q253	1419091472	152141900	43410	60802	76679	1919556	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q254	1419094475	67452590	2535535	1616018	5053392	1254924	88046	23475270	9819	119	1667	332060	N
20141211Q255	1419097476	67340250	2683710	1559862	5054096	1247916	86257	23132300	10073	85	1739	345185	N
20141211Q256	1419100479	67525410	2726433	1523817	5058198	1248158	85388	22778040	9589	-944	2104	337458	N
20141211Q257	1419103481	66804050	2665881	1539774	5011716	1232621	83147	22200650	9519	129	1027	330518	N
20141211Q258	1419106483	128524800	41553	47336	68037	1608434	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q259	1419109484	127887500	39774	49343	66088	1613805	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q260	1419112485	133646500	40770	52529	67507	1681620	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q261	1419115487	68553400	2486749	1396491	4348031	1254960	82230	23186220	9969	604	191	346417	N
20141211Q262	1419118487	68529680	2468932	1382098	4316891	1246311	81194	23012190	9915	-636	3181	346298	N
20141211Q263	1419121487	68210910	2456322	1388517	4309768	1237777	81321	23134480	9446	209	3289	342747	N
20141211Q264	1419124487	68323410	2462376	1376187	4304590	1235903	81184	23172660	8992	-183	2482	344144	N
20141211Q265	1419127487	219892100	30346	70707	95181	2772281	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q266	1419130487	218251400	32890	72884	94739	2760533	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q267	1419133487	221535700	34360	73887	95944	2812225	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q268	1419136487	74850160	1231812	1574470	4938285	1262334	92859	17079230	6835	386	3240	291614	N
20141211Q269	1419139488	75462280	1236685	1579863	4964003	1266151	92734	17124880	6466	-540	932	257905	N
20141211Q270	1419142488	75462820	1238742	1563809	4947328	1258808	92475	17101210	7407	-7	2900	247995	N
20141211Q271	1419145485	75725450	1230529	1558563	4928941	1254643	91116	16987350	7195	-86	1434	232162	N
20141211Q272	1419148484	153812000	21855	51476	69883	1938786	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q273	1419151481	150731000	20264	52924	68192	1899131	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q274	1419154482	152099200	23452	55931	69481	1929308	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q275	1419157482	58904850	5866600	2811272	8704928	1255185	86692	23683450	7128	-1006	3337	333817	N
20141211Q276	1419160482	59608210	5919555	2824902	8763223	1259926	86711	23933130	6198	-1216	-35	337958	N
20141211Q277	1419163482	58940080	5833784	2793037	8662179	1240092	84738	23527350	5948	-1650	2807	337337	N
20141211Q278	1419166482	58995020	5803376	2771061	8597630	1232952	85711	23915690	6433	-2260	1593	342748	N
20141211Q279	1419169482	59498040	5831021	2793054	8654858	1238550	84612	23750030	4641	-1876	2470	346563	N
20141211Q280	1419172482	58912490	5805771	2767614	8609695	1226143	83744	23584230	4567	-2266	1791	350116	N
20141211Q281	1419175482	59179570	5816786	2778097	8623362	1229259	82547	23336460	2139	-4739	3910	358896	N
20141211Q282	1419178482	58638190	5730942	2758490	8509780	1216745	80895	22823090	3128	-3351	3039	345937	N
20141211Q283	1419181482	58163770	5719733	2712369	8461723	1206275	81079	22851200	3936	-3088	1857	347182	N
20141211Q284	1419184483	152609800	53298	62400	65407	1911473	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q285	1419187483	150164200	51625	65809	63383	1895910	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q286	1419190483	151259000	50508	67014	63251	1910690	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q287	1419193483	73511770	1176582	1048234	3220594	1223226	76466	18076240	855	-4857	650	274983	N
20141211Q288	1419196482	73565730	1167741	1040186	3204154	1216589	75362	17901710	1438	-4560	1166	261501	N
20141211Q289	1419199485	73252380	1158388	1025116	3170648	1206557	75847	18046040	-253	-6307	626	253914	N
20141211Q290	1419202484	73501340	1159799	1023936	3174611	1208481	75054	18013810	-21	-5563	125	252631	N
20141211Q291	1419205485	141867700	48213	62324	57654	1783799	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q292	1419208485	143781300	47980	64083	58799	1814240	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q293	1419211488	140329900	50970	63268	57861	1773580	0	0	0	0	0	0	V
20141211Q294	1419214486	74487260	772980	676236	2012717	1134155	50968	12115680	1660	-2450	3277	127157	N
20141211Q295	1419217489	74495140	764692	675319	2003822	1130061	50686	12013330	1613	-2421	-90	118209	N
20141211Q296	1419220492	75058020	768880	678732	2012989	1136051	50812	12029180	1208	-2926	614	105827	N
20141211Q297	1419223494	75317120	774416	674171	2012018	1136150	50596	12062150	2111	-1934	1755	100332	N
20141211Q298	1419226495	77690410	484025	387842	1134223	1116791	33988	9603636	1044	-2052	-1132	65537	N
20141211Q299	1419229498	78282870	481164	388607	1133265	1121749	33524	9570626	69	-1574	-482	52874	N
20141211Q300	1419232498	78514280	482661	386334	1130489	1125532	33317	9527215	238	-2447	1726	62890	N
20141211Q301	1419235499	78057490	482590	385080	1124115	1118612	32923	9457878	-125	-1626	-1874	59342	N
20141211Q302	1419238502	78027750	487048	382237	1120247	1117715	32885	9454136	-1095	-1923	835	76049	N
20141211Q302	1419238502	78027750	487048	382237	1120247	1117715	32885	9454136	-1095	-1923	835	76049	N
20141211Q303	1419241504	77889130	487980	384456	1121017	1115875	32651	9426486	-914	-2628	-487	62685	N
20141211Q304	1419244506	73147510	933396	850135	2538738	1120377	59547	12314300	-859	-5098	-1045	101796	N
20141211Q305	1419247507	72850340	937751	853101	2558442	1115850	59479	12414930	-165	-4216	-714	90441	N
20141211Q306	1419250510	73327640	928837	855111	2546517	1120914	59506	12414420	79	-5005	2707	98584	N
20141211Q307	1419253512	72962860	932259	846091	2536627	1116103	59222	12367270	-208	-4667	655	96472	N
20141211Q308	1419256514	73391400	927500	850523	2537923	1120460	59245	12370840	640	-4438	1919	94723	N
20141211Q309	1419259516	73827140	921776	858352	2537772	1128419	59432	12424490	714	-3575	1014	103825	N





---

# Erklärung

Simon Kokolakis  
Hintergasse 29  
64319 Eschollbrücken

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

---

---

# Erklärung

Simon Kokolakis  
Hintergasse 29  
64319 Eschollbrücken

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

---

---

# Lebenslauf

---

## Angaben zur Person

---

Name	Simon Kokolakis
Adresse	Hintergasse 29, 64319 Eschollbrücken
Geburtsdatum	1.7.1983
Geburtsort	Athen
Nationalität	deutsch

---

## Bildungsweg

---

2003	Allgemeine Hochschulreife, Schlossgymnasium Kirchheim unter Teck.
2004–2012	Studium der Chemie, Technische Universität Darmstadt. Abschluss: Dipl.–Ing.
2011–2012	Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt. Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus. Titel: Über die Fluidodynamik eines Citronellal/ <i>n</i> -Hexan-Gemisches im Rieselbettreaktor.
2012–2017	Promotion, Technische Universität Darmstadt. Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus. Titel: Kinetische Modellierung der Hydroformylierung von 1-Buten an rhodium-basierten <i>SILP</i> -Katalysatoren.

---

## Beruflicher Werdegang

---

2008–2011	Wissenschaftliche Hilfskraft, Technische Universität Darmstadt.
2012–2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Ernst-Berl-Institut für technische und makromolekulare Chemie, Darmstadt.
seit 2015	BASF SE, Ludwigshafen.

---